

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
Sección de Químicas



TESIS DOCTORAL

**Potabilización de aguas salobres por electrodiálisis :
contribución al estudio de las variables que influyen en el
proceso**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Juan Antonio Sainz Sastre

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS-SECCION DE QUIMICAS

T1
66.0
SAI



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326700007

POTABILIZACION DE AGUAS SALOBRES POR ELECTRODIALISIS

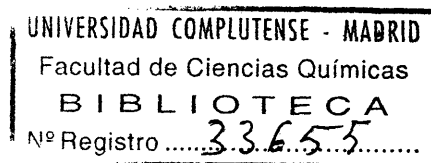
**Contribución al estudio de las variables
que influyen en el proceso**

T E S I S

**para aspirar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS**

**Presentada por
JUAN ANTONIO SAINZ SASTRE**

b 2513534X
i 3765035X



JUNTA DE ENERGIA NUCLEAR
MADRID, JUNIO DE 1971

El presente trabajo se ha llevado a cabo en su totalidad en la Sección de Proyectos Especiales de la División de Química Nuclear (Dirección de Química e Isótopos) de la Junta de Energía Nuclear, bajo la dirección de D. José Alonso-López y la supervisión del Prof. D. Luís Gutiérrez Jodra a quienes debo mi agradecimiento.

Igualmente expreso mi reconocimiento al Dr. D. Manuel Urgell Comas y D. Julio Iglosias López por su ayuda o interés constante en la consecución de esta Memoria.

Asimismo, manifiesto mi reconocimiento al Director de Química e Isótopos, Dr. D. Ricardo Fernández Cellini; a D. Felipe de la Cruz Castillo, Jefe de la División de Química Nuclear y a D. Tomás Batuecas Rodríguez, Jefe de la Sección de Proyectos Especiales, quienes me han facilitado los medios de investigación necesarios y al Instituto de Estudios Nucleares que me concedió la beca gracias a la cual ha podido llevarse a término esta Tesis.

Expreso también mi agradecimiento a la División de Química Analítica, por la asidua colaboración que me ha prestado en el aprendizaje de las técnicas analíticas precisas; a la Srta. M^a Victoria de Rojas Cincunegui, a D. José Ignacio Lazcano Salgado y al Servicio de Biblioteca y Documentación por los trabajos de mecanografía, delimitación y edición respectivamente.

Finalmente estoy agradecido a todos los que directa o indirectamente han contribuido con su colaboración, a dar fin al presente trabajo.

INDICE

	<u>Pág.</u>
RESUMEN	1
INTRODUCCION	5
1. Procesos en que el agua se separa de la disolución salina	7
2. Procesos en que la sal se separa de la disolución salina	8
Transporte en membranas de cambio de ión	14
CAPITULO I	
UNIDAD ELECTRODIALIZADORA Y METODOS DE ANALISIS UTILIZADOS EN LA VALORACION DE AGUAS SALOBRES	25
1. UNIDAD ELECTRODIALIZADORA	25
1.1 Descripción de la unidad	25
1.2 Modificaciones introducidas en la unidad de electrodialisis	28
2. METODOS DE ANALISIS UTILIZADOS EN LA VALORACION DE AGUAS SALOBRES	30
2.1 Determinación del pH	30
2.2 Carbonatos y bicarbonatos	31
2.3 Cloruros	31

	<u>Pág.</u>
2.4 Sulfatos	31
2.5 Aloalinos y alcalinotérreos	31
2.6 Hierro	32
2.7 Sólidos totales	32
2.8 Materia orgánica	32
2.9 Floculación y esterilización	33

CAPITULO II

DENSIDAD DE CORRIENTE	36
1. INTRODUCCION	36
2. APARATOS Y REACTIVOS	41
3. TRABAJO EXPERIMENTAL	42
3.1 Procedimiento	42
3.2 Condiciones experimentales en que se han realizado las determinaciones	42
3.3 Resultados	43
4. DISCUSION DE RESULTADOS	43

CAPITULO III

RELACION ENTRE DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE Y CAUDAL	48
1. ASPECTOS TEORICOS	48
2. DETERMINACION DE LOS VALORES DE LA CONSTANTE Y DEL PARAMETRO "n" EN LA ECUACION DE WILSON	55
3. RESULTADOS	55
4. DISCUSION	56

CAPITULO IV

ENERGIA CONSUMIDA EN EL PROCESO ELECTRODIALITICO EN FUNCION DEL CAUDAL, INTENSIDAD DE CORRIENTE INICIAL Y CONCENTRACION IONICA	60
1. INTRODUCCION	60
2. CALCULO TEORICO DE LA ENERGIA CONSUMIDA	60
3. APARATOS Y REACTIVOS	67
4. PARTE EXPERIMENTAL	68
4.1 Procedimiento	68
4.2 Condiciones experimentales de la operación	68
4.3 Resultados	69

	<u>Pág.</u>
4.3.1 Variación de la energía consumida en función del caudal	69
4.3.2 Energía consumida en el proceso y tiempo de operación en función de la intensidad de corriente inicial ...	70
4.3.3 Energía consumida en el proceso y tiempo de operación en función de la concentración inicial de la disolución a desalar	70
4.3.4 Intensidad de corriente, potencial y concentración salina del circuito de desalar, a lo largo del proceso electrodialítico	71
5. POTENCIAL DE CONCENTRACION	72
5.1 Potencial de concentración de la pila de membranas	72
5.2 Aparatos y reactivos	73
5.3 Parte experimental	74
5.3.1 Procedimiento	74
5.3.2 Resultados	74
6. DISCUSION	75

CAPITULO V

SELECTIVIDAD DE LAS MEMBRANAS DE CAMBIO IONICO	87
1. INTRODUCCION	87
2. FACTORES QUE AFECTAN A LA SELECTIVIDAD	87
3. METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA SELECTIVIDAD	92
4. APARATOS Y REACTIVOS	96
5. PARTE EXPERIMENTAL	97
5.1 Procedimiento	97
5.2 Condiciones iniciales de la operación	97
5.3 Resultados	97
5.3.1 Mezclas de sodio, potasio, calcio y magnesio	97
5.3.2 Mezcla de sulfato y cloruro	98
6. DISCUSION	98

CAPITULO VI

CONSTANTES FISICO-QUIMICAS DE LAS MEMBRANAS DE CAM- BIO DE ION	102
INTRODUCCION	102

	<u>Pág.</u>
1. CAPACIDAD DE CAMBIO IONICO	103
1.1 Aparatos y reactivos	104
1.2 Parte experimental	104
1.2.1 Preparación previa de las membranas	104
1.2.2 Procedimiento	105
1.2.3 Resultados	106
2. RESISTENCIA, RESISTIVIDAD Y CONDUCTIVIDAD ELEC- TRICA	107
2.1 Métodos de determinación de la resistencia elétrica	108
2.2 Aparatos y reactivos	110
2.3 Parte experimental	110
2.3.1 Procedimiento	110
2.3.2 Resultados	111
2.4 Variación de la resistencia eléctrica de las membranas de cambio iónico con la tem- peratura	112
3. NUMERO DE TRANSPORTE	113
3.1 Métodos de medida del número de transporte	114
3.1.1 Método basado en la medida de la F.E.M.	114
3.1.2 Método directo	115
3.2 Aparatos y reactivos	116
3.3 Parte experimental	116

	<u>Pág.</u>
3.3.1 Preparación previa de las membranas	116
3.3.2 Procedimiento	117
3.3.3 Determinación de los números de trans- porte individuales	118
3.4 Resultados	119
3.4.1 Influencia de la densidad de corrien- te en el valor del número de trans- porte	119
3.4.2 Determinación del número de transpor- te de las membranas de la pila	120
4. DETERMINACION DE POROS Y GRIETAS EN MEMBRANAS DE CAMBIO IONICO	120
4.1 Introducción	120
4.2 Aparatos y reactivos	121
4.3 Parte experimental	121
4.3.1 Procedimiento	121
4.3.2 Resultados	122
DISCUSION	122

APENDICE

POTABILIZACION DE AGUAS NATURALES	127
1. INTRODUCCION	127

	<u>Pág.</u>
2. PARTE EXPERIMENTAL	128
2.1 Composición de las diferentes aguas	128
2.2 Tratamientos previos	129
2.2.1 Muestras de Torre Pachoco	130
2.2.2 Muestra de agua de mar	131
2.2.3 Muestras de los ríos Riansares y Cigüela	131
2.3 Determinación de la densidad de corriente límite	131
2.4 Consumo energético	131
2.4.1 Consumo energético de las diferen- tes aguas naturales tratadas al aplicar una intensidad de corrien- te de 1 A.	132
2.4.2 Consumo energético de las diferen- tes aguas tratadas al aplicar una intensidad de corriente muy pró- xima al límite	133
2.4.3 Capacidad de producción de la uni- dad	134
3. DISCUSION	134
CONCLUSIONES	137
TABLAS	140
NOMENCLATURA	154
BIBLIOGRAFIA	158

RESUMEN

En este trabajo se estudian las variables que intervienen en el proceso electrodialítico para determinar las condiciones óptimas de funcionamiento de una pila de membranas y su posterior aplicación a la potabilización de aguas salobres.

La primera de ellas es la densidad de corriente límite. Se ha experimentado con disoluciones sintéticas de diferentes concentraciones de cloruro y sulfato sódicos, por ser estos aniones los más importantes de las aguas salobres naturales. Se ha analizado igualmente la influencia del caudal, concentración salina y tipos de iones presentes en las disoluciones, siendo estas magnitudes junto con la temperatura las que poseen una influencia más significativa sobre el punto de polarización. La ecuación de Wilson tiene vigencia en todos los casos estudiados y viene dada por:

$$i_{lim.} = cte.U^n$$

en que la "constante" y "n" dependen de variables tales como: la viscosidad, concentración iónica, tipo de iones presentes, membranas utilizadas etc..., habiendo determinado, a partir de valores experimentales de la densidad de corriente límite, los valores de dichos parámetros para las diferentes disoluciones empleadas.

Posteriormente, se estudia la influencia que en el consumo energético ejercen las variables: Caudal, intensidad de corriente

aplicada a la pila y concentración inicial de la disolución a desalar, con objeto de determinar las condiciones de trabajo óptimas de la unidad electrodializadora.

En el estudio del consumo energético en función del caudal, se han empleado disoluciones sintéticas de cloruro y sulfato sódicos, manteniendo las concentraciones e intensidades de corriente iniciales constantes. El caudal óptimo de trabajo se alcanza a una velocidad de 80 l/h.

Variando las diferentes concentraciones e intensidades de corriente aplicadas a la pila, se encuentra que el consumo energético es proporcional a la concentración e intensidad de corriente inicial, mientras que, el tiempo de operación aumenta con la concentración inicial y es inversamente proporcional, a la intensidad de corriente aplicada. El valor óptimo del consumo energético del proceso se obtiene a intensidades de corriente bajas, en que el tiempo de funcionamiento es elevado.

Se ha estudiado la variación de la concentración iónica a lo largo del proceso, encontrándose que la operación es mucho más rápida en su primera parte. Si se pretende rebajar la concentración de la solución a desalar por debajo de 500 ppm, el tiempo de operación y el consumo energético aumentan considerablemente.

Por otra parte, se ha determinado la variación de la intensidad de corriente y voltaje a lo largo de la operación, encontrán-

dose variaciones anómalas del potencial debidas a la formación de una pila de concentración. El potencial es aditivo y su influencia en el consumo energético en el caso más favorable es de un 2 %.

Se ha determinado la selectividad de las membranas frente a diferentes iones, para predecir a priori al tratar un agua natural, cual será su comportamiento en la unidad y la composición final aproximada del agua potabilizada. Para ello se trataron disoluciones sintéticas, formadas por mezclas binarias de los cationes sodio, potasio, calcio y magnesio, y mezclas de los cuatro cationes e igualmente de los aniones sulfato y cloruro, obteniendo, el orden de selectividad de las membranas sobre los iones anteriormente indicados.

A continuación, se han aplicado las condiciones halladas con disoluciones sintéticas a una serie de aguas naturales. Estas aguas procedían de Torre Pacheco (Pozo 1 y Pozo 2), agua de mar diluida y de los ríos Cigüela y Riansares.

Con estas aguas naturales se ha determinado su densidad de corriente límite y consumo energético. Esta última determinación, se ha llevado a cabo en dos condiciones de trabajo diferentes. La primera a intensidad de corriente baja, para poder estudiar el proceso: variación de la intensidad de corriente, voltaje y concentración a lo largo de la operación y selectividad iónica; y en una segunda, se impone un valor próximo a su densidad de corriente límite, y se halla el valor real de trabajo de la unidad y la capacidad de tratamiento por día para cada tipo de agua salobre natural.

Se ha estudiado también la evolución experimentada por las membranas de cambio iónico a partir de las medidas de sus características físico-químicas. Para ello se han puesto a punto los métodos adecuados —con las modificaciones precisas en las células de medida— determinando entre ellas, su capacidad de cambio iónico, número de transporte y resistencia eléctrica, así como, la formación de poros y grietas. Con los valores de dichas constantes, hallados en tres tiempos diferentes, se ha evaluado la degradación sufrida por las membranas, encontrándose que al final ha sido mayor ésta en las membranas aniónicas.

INTRODUCCION

INTRODUCCION

El agua dulce no está distribuida en el mundo de una forma regular sino que varía grandemente de unas zonas a otras; aunque la cantidad de agua disponible es enorme, la mayor parte es inadecuada para las necesidades humanas por su elevada salinidad, siendo necesario realizar un tratamiento previo que permita reducir el contenido en sales hasta límites permisibles para su uso doméstico e industrial.

La cantidad máxima de sales permisibles en el agua para que sea apta para la bebida depende de varios factores, pero especialmente del tipo de iones presentes en la misma. El agua destinada a usos industriales y agrícolas también debe cumplir unas especificaciones que varían ampliamente. Así, muchas industrias necesitan un agua exenta de dureza, lo cual exigirá un tratamiento previo del agua en aquellas zonas en que sólo se pueda disponer de aguas salobres o salinas. En cuanto a la agricultura, la tolerancia es mayor pero cuando se pasa de un cierto límite el rendimiento agrícola disminuye y por encima de un cierto valor cesa el crecimiento de las plantas.

En las aguas salobres la concentración total de sales y su composición cambia según sea su procedencia. Los iones que contienen son generalmente los mismos que se encuentran en el agua de mar, pero su composición relativa suele ser completamente diferente, llegando a un predominio de las sales cálcicas y magnésicas. La sali-

nidad total de las aguas salobres es inferior a la del agua de mar y se encuentra comprendida entre 10.000 y 1.000 ppm.

Se han propuesto gran número de procedimientos para la desalación de aguas salobres y de mar pero solamente unos pocos métodos han conseguido ser realidad. A continuación se indican los procesos que han sido estudiados con detalle y que son utilizados para la obtención industrial de agua dulce (1).

1. Procesos en que el agua se separa de la disolución salina

A. DESTILACION O EVAPORACION

a) Ebullición: Vapor dentro de los tubos: Tubo sumergido.

Vapor fuera de los tubos: Tubo largo vertical.

b) Evaporación: "Flash" o instantánea.

Contacto directo.

c) Compresión de vapor.

d) Energía solar.

e) Diferencia de temperaturas del océano.

f) Energía nuclear.

B. CONGELACION O CRISTALIZACION

a) Congelación directa.

b) Congelación indirecta.

c) Formación de hidratos.

C. EXTRACCION CON DISOLVENTES

D. OSMOSIS INVERSA

2. Procesos en que la sal se separa de la disolución salina.

A. INTERCAMBIO IONICO

B. ELECTRODIALISIS

C. OSMIONISIS

En términos generales, se puede afirmar que el primer grupo de procesos se debe aplicar en aquellos casos en que se disponga como materia prima agua de mar o salobre con un contenido salino elevado y el segundo, cuando se trate de desmineralizar agua de baja salinidad. Es evidente que esta división no es tajante y en ciertos casos es posible, que el valor de la concentración de separación de los dos grupos de procesos varíe ampliamente.

De todos los procesos indicados, unicamente será objeto de esta memoria el de electrodiálisis.

La desmineralización de aguas con el empleo de membranas cambiadoras de ión, fue sugerido por primera vez por Meyer y Strauss en el año 1940 (2), pero sin éxito, debido a la no existencia de membranas apropiadas. Posteriormente en 1949 la casa Ionics anunció la creación de unas membranas cambiadoras de ión, construidas a partir de cambiadores orgánicos sintéticos (3), lo cual abrió

el camino al desarrollo del proceso electrodialítico, construyéndose en Febrero de 1952 por esta misma firma una unidad electrodiálizadora prototipo (4) a escala comercial. Al poco tiempo, un gran número de instituciones científicas, industriales y académicas, comienzan el desarrollo científico y tecnológico del proceso. Entre éstas están como mas importantes: Ionics Inc. (USA); Dutch Organization for Applied Scientific Research, TNO (Holanda); South African Council for Scientific and Industrial Research (Africa del Sur); Asahi Chemical Industry Company (Japón); American Machine Foundry (USA); Tokujama Soda Company (Japón)... etc. En la actualidad existen una serie de instalaciones comerciales en producción desde 1954 (5).

La electrodialísis es un proceso basado en el transporte de iones a través de una serie de membranas selectivas, en el que, la fuerza responsable de dicho transporte es un potencial aplicado entre dichas membranas; dependiendo de la intensidad de corriente aplicada la cantidad de iones transportados. En este proceso intervienen además fenómenos de diálisis, ósmosis y electroósmosis, que tienden a oponerse al proceso electrodialítico, pero cuyos efectos son pequeños y no llegan a anularlo en ningún momento.

La disolución salina está dispuesta en numerosos compartimientos separados alternativamente por membranas selectivas solamente a cationes (C) o aniones (A) —Fig. 1—. Debido al paso de corriente unos compartimientos se enriquecen en iones mientras que otros se empobrecen. El grado de desalación puede ser controlado

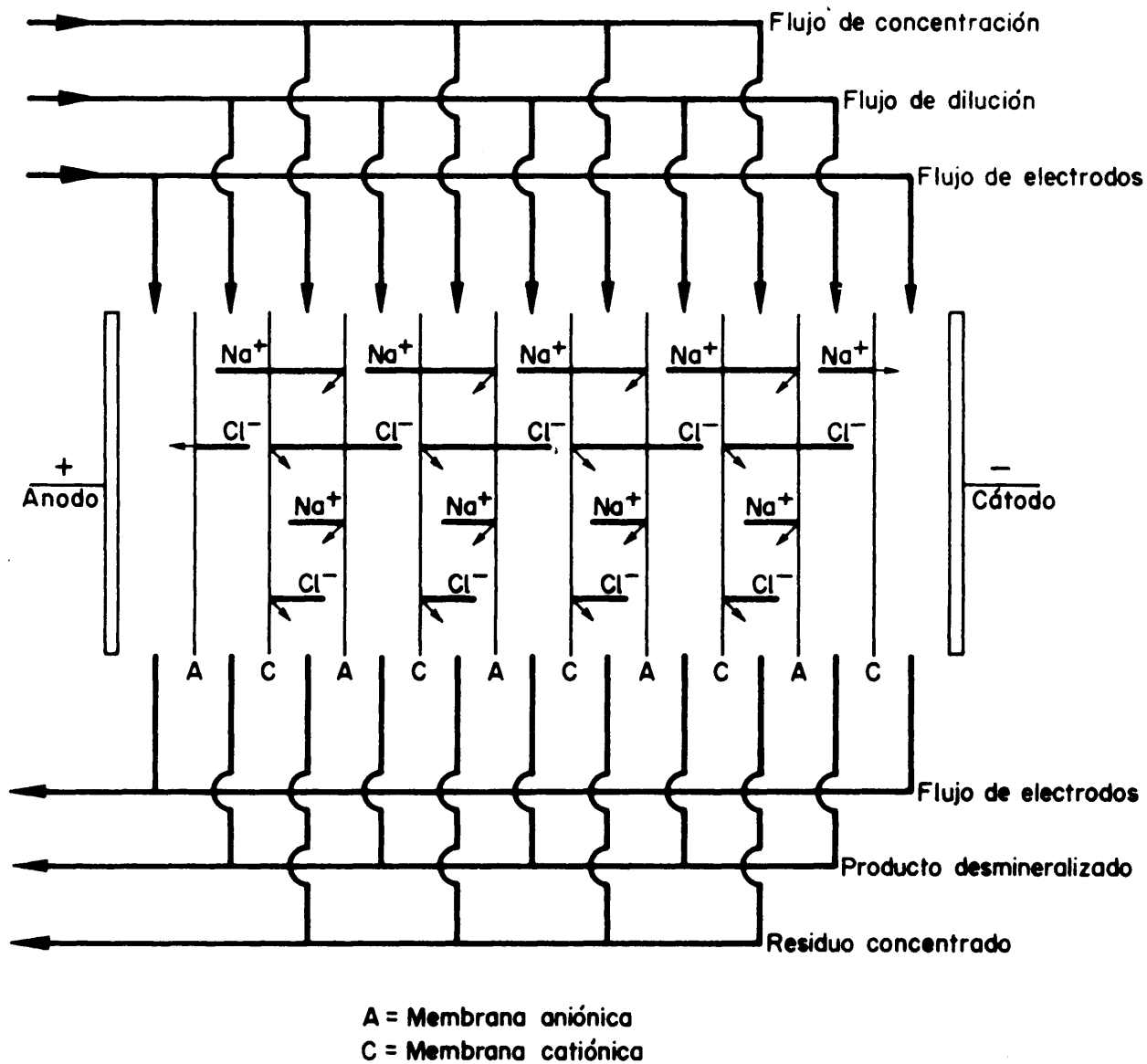


FIG. 1.—ESQUEMA NORMAL DE FUNCIONAMIENTO DE LA UNIDAD ELECTRODIALIZADORA.

a voluntad, lo cual no es posible en otros métodos como destilación, congelación... etc. El número de compartimientos de cada unidad va ría ampliamente desde algunas decenas hasta algunos centenaros y en la práctica, las membranas de intercambio iónico están superpuestas y separadas entre sí por espaciadores, formando un conjunto que denominaremos pila.

Como las membranas desempeñan un papel fundamental en el pro ceso, expondremos las características mas importantes que deben reunir para ser utilizadas en electrodialisis y que son las siguientes:

- Gran discriminación entre iones de diferente carga.
- Gran conductividad eléctrica.
- Bajo número de transporte de moléculas de agua.
- Estabilidad frente a diversos agentes químicos, como son ácidos y álcalis.
- Elevada capacidad de cambio y número de transporte.
- Buenas propiedades mecánicas.

Desde el punto de vista de su estructura, una membrana selectiva puede ser considerada como una resina de cambio de ión de forma laminar, consistiendo dicha estructura en una matriz tridimensional macromolecular, conteniendo una serie de grupos iónicos fijos y disociables con una cierta cantidad de agua, dependiendo esta última de la configuración de la matriz. Además, contiene unos contraiones libres que equilibran eléctricamente a la membrana, encontrándose homogéneamente distribuidos en el agua que la embebe.

Teóricamente, los métodos empleados para la obtención de resinas son aplicables a las membranas. Ahora bien, no todos pueden ser utilizados debido a las características innatas que deben cumplir las membranas.

Entre los tipos más importantes de membranas se encuentran:

a) Membranas heterogéneas

Las membranas heterogéneas están formadas por una resina cambiadora de ión normal, tamizada mecánicamente a través de un tamiz muy fino y aplicada sobre un soporte inerte como puede ser polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo... etc. En este tipo de membranas las partículas cambiadoras de ión se encuentran separadas unas de otras y unidas físicamente al soporte. La concentración de resina respecto al soporte varía entre el 70 y 80 % (6), mostrando estas membranas moderadas propiedades mecánicas, alto contenido en agua y baja selectividad.

b) Membranas homogéneas

Las membranas homogéneas son aquellas en que el componente iónico forma una fase continua a través de la estructura. En esta clase de membranas hay diferentes tipos, según el método de obtención:

1. Membranas de policondensación: Están formadas por una reacción de policondensación entre un hidróxilo aromático, un aldehído (como por ejemplo formaldehído) y ácido sulfúrico a altas

temperaturas, pudiéndose realizar la sulfonación de los grupos aromáticos en el monómero o bien a lo largo de la operación (7). Las membranas aniónicas se pueden obtener por condensación de melanina, guanidina y formaldehído.

Este tipo de membranas deja bastante que desear en cuanto a su estabilidad química y mecánica, conteniendo gran cantidad de agua, baja selectividad y una resistencia eléctrica considerable.

2. Membranas de poliadición: Es el tipo más usual de membranas, encontrándose dentro de este grupo las utilizadas a lo largo de esta memoria (fabricadas por Ionics Inc.). Se obtienen por polimerización de estireno y divinilbenceno, pudiéndose introducir los grupos activos una vez formada la red tridimensional (grupos sulfónicos en las membranas catiónicas y de amonio cuaternario en las aniónicas), o bien en los monómeros que ya posean en su molécula los grupos cambiadores de ión. En la Fig. 2 está representada la estructura de una membrana catiónica de este tipo (8).

Estas membranas se caracterizan por poseer una capacidad de cambio elevada así como un alto contenido en agua.

3. Membranas modificadas por una reacción química: Este tipo de membranas se obtiene por modificación o introducción de grupos activos en una membrana o lámina de material no cambiador. Entre ellas se encuentran las formadas a partir de poliestireno (9), cloruro de polivinilo (10) y polietileno (11).

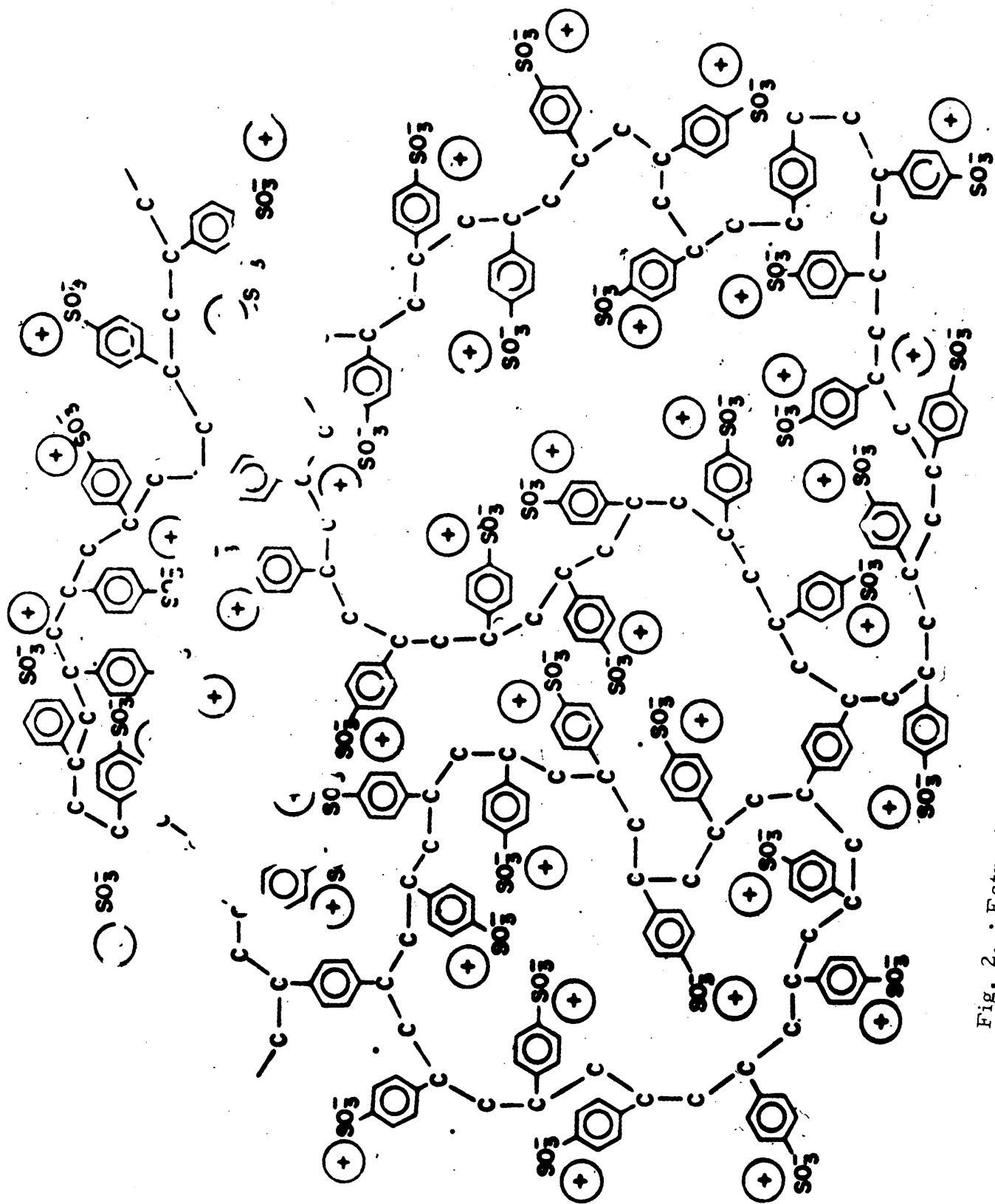


Fig. 2. : Estructura de una membrana de cambio iónico (catiónica).

En general, en este tipo de membranas la conductividad y el contenido en agua son elevados, dejando bastante que desear la selectividad y las propiedades mecánicas.

4. Membranas formadas por interpolímeros: Este tipo de membranas se obtiene al disolver un polímero lineal y un polielectrolito igualmente lineal en un disolvente apropiado a ambos; la disolución se vierte sobre una superficie completamente lisa y se deja evaporar lentamente, dejando como residuo una lámina delgada consistente en una mezcla íntima del polielectrolito y polímero.

Las características de estas membranas dependen de las concentraciones relativas del polímero y del polielectrolito, siendo en general bastante permeables al agua y teniendo una resistencia eléctrica elevada.

c) Membranas inorgánicas

Las membranas utilizadas en la actualidad están todas ellas formadas, como ya se indicó anteriormente por un polímero orgánico, estando estas membranas limitadas en su empleo, debido a la degradación que sufren sobre todo en operaciones a alta temperatura, ante agentes oxidantes, compuestos químicos agresivos, así como la aparición de poros y grietas al quedarse en sequedad. Debido a todos estos inconvenientes, modernamente se están ensayando una serie de membranas formadas por compuestos inorgánicos, aunque en la actualidad no tienen vigencia comercial.

Rajan (12) ensaya unas membranas inorgánicas compuestas por fosfatos de titanio, estaño y circonio como membranas catiónicas y, mezclas de hidróxidos de torio con iones magnesio, calcio, aluminio... como aniónicas, encontrando que estas membranas tenían una buena estabilidad frente a la temperatura y mostrando una resistencia similar a las orgánicas, aunque su número de transporte era ligeramente inferior. Bishop (13) prepara unas membranas inorgánicas a base de vanadatos de aluminio, titanio y circonio, obteniendo unas propiedades francamente buenas, así como una gran estabilidad tanto mecánica como térmica.

Se han ensayado experimentalmente también membranas con base de óxido de aluminio, las cuales pueden llegar a soportar una actividad de 10^8 r, sin que disminuya la eficiencia de la membrana (14). Estas membranas son de una gran importancia por su utilidad en la concentración de residuos radioactivos.

Una vez expuestas las propiedades de las membranas, así como su composición se va a hacer ahora una síntesis del mecanismo de transporte en ellas.

Transporte en membranas de cambio de ión

El proceso del transporte iónico en las membranas es bastante complejo, comprendiendo una serie de fenómenos relacionados entre sí y aditivos en su mayor parte, lo que hace difícil determinar con exactitud el comportamiento de los que intervienen.

Para su estudio y con el fin de simplificar el problema, supongamos una membrana catiónica equilibrada con una disolución de cloruro sódico, separando a dos disoluciones de la misma sal y una temperatura uniforme en este sistema. Igualmente se podría aplicar este razonamiento al caso de una membrana aniónica.

En el sistema escogido, se encuentran tres tipos de partículas, que son: Iones sodio, iones cloruro y moléculas de agua, las cuales emigraran bajo la influencia de las diferentes fuerzas que sobre ellas actúan, de tal forma que el flujo en una determinada dirección será la resultante de las fuerzas que operan sobre cada partícula. Estas fuerzas son de tres tipos: eléctrica, de difusión y de presión.

La fuerza eléctrica, vendrá dada por:

$$\text{Fuerza eléctrica} = - z.F. \frac{dE}{dx} \quad [1]$$

La fuerza de presión por un gradiente de presión:

$$\text{Fuerza de presión} = - \bar{v} \cdot \frac{dp}{dx} \quad [2]$$

y por lo que respecta a la fuerza de difusión, ésta viene representada por un gradiente de difusión químico (15):

$$\text{Fuerza de difusión} = - \frac{d\mu}{dx} \quad [3]$$

Viniendo todas estas fuerzas referidas a un mol.

El flujo de los iones o moléculas se puede expresar como el producto de tres términos: una concentración, una fuerza y una constante. Según esto, el flujo debido a cada una de las tres fuerzas indicadas anteriormente será:

$$\dot{\varphi}_E = - m.c. \frac{dE}{dx} = \frac{m}{z.F} . c . (- z.F . \frac{dE}{dx}) \quad [4]$$

$$\dot{\varphi}_H = - 10^{-7} . \frac{K}{n} . c . (- \bar{v} . \frac{dp}{dx}) \quad [5]$$

$$\dot{\varphi}_D = \frac{D}{R_0.T} . c . (- \frac{d\mu}{dx}) \quad [6]$$

Las ecuaciones [4] y [6] pueden ser demostradas por procedimientos termodinámicos irreversibles (16 y 17) y a partir de dichas ecuaciones se llega a que:

$$D = \frac{R_0.T.m}{z.F} \quad [7]$$

Siendo esta última expresión, la ecuación de Nernst-Einstein, que relaciona el coeficiente de difusión con la movilidad (18).

A Kirkwood y Staverman (19 y 20) se debe un método de cálculo basado en tratamientos termodinámicos de procesos irreversibles,

para llegar a obtener la ecuación general del flujo a través de una membrana de cambio de ión.

Cuando las fuerzas de presión, eléctrica y de difusión actúan simultáneamente sobre un ión determinado, en este caso el sodio, el flujo de estos iones sin tener en cuenta la acción enercida sobre otros iones, vendrá dado por:

$$\phi_1 = - \frac{m}{F} \cdot c \cdot (z_1 \cdot F \cdot \frac{dE}{dx} + \bar{v}_1 \cdot \frac{dp}{dx} + \frac{du}{dx}) \quad [8]$$

llamando

$$L_{11} = - \frac{m}{F} \cdot c \quad [9]$$

y

$$F_1 = (z_1 \cdot F \cdot \frac{dE}{dx} + \bar{v}_1 \cdot \frac{dp}{dx} + \frac{du}{dx}) \quad [10]$$

La ecuación [8] la podemos expresar de una forma más simplificada:

$$\phi_1 = L_{11} \cdot F_1 \quad [11]$$

Donde F_1 engloba todas las fuerzas que influyen en el flujo y L_{11} las constantes de proporcionalidad y concentración, empleándose el subíndice 1 para el caso del ión sodio.

Ahora bien, para llegar a la ecuación [10], se supuso que no existían interferencias por parte de otros iones o moléculas. Sin embargo, en la realidad no se puede prescindir de la emigración de las diferentes partículas que componen el sistema, por lo que, habrá que tener en cuenta la influencia de los otros iones. Así, en el caso que se está tratando, se ha de considerar la influencia de los iones cloruro y de las moléculas de agua (subíndices 2 y 3 respectivamente), quedando por tanto la ecuación del flujo de la forma siguiente:

$$\phi_1 = L_{11} \cdot F_1 + L_{12} \cdot F_2 + L_{13} \cdot F_3 \quad [12]$$

Si se repite lo expuesto anteriormente para los iones cloruro y para las moléculas de agua, la ecuación general del flujo vendrá dada por:

$$\phi_1 = L_{11} \cdot F_1 + L_{12} \cdot F_2 + L_{13} \cdot F_3$$

$$\phi_2 = L_{21} \cdot F_1 + L_{22} \cdot F_2 + L_{23} \cdot F_3 \quad [13]$$

$$\phi_3 = L_{31} \cdot F_1 + L_{32} \cdot F_2 + L_{33} \cdot F_3$$

En este sistema de ecuaciones, existen nueve coeficientes que quedan reducidos a seis, ya que la influencia de la partícula "i" sobre la partícula "j" será igual que la de "j" sobre la partícula "i". Por lo tanto será:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad [14]$$

Spiegler y Michaeli (21 y 22) entre otros llegan a la misma conclusión a través de cálculos más complejos.

Los coeficientes L de la ecuación [13] están relacionados con los números de transporte de las membranas, potencial, cantidad de agua que atraviesa las membranas etc. Hay que tener en cuenta pues, que los seis coeficientes son para un sistema particular, de tal forma que una ligera variación en las condiciones experimentales o a lo largo de la operación, lleva consigo un cambio en el valor de dichos coeficientes.

No obstante, en el sistema de ecuaciones [13] puede existir una cuarta variable y a su vez una cuarta ecuación, referente a los calores de disolución y a la influencia de la temperatura en el proceso (23).

Para el cálculo de los coeficientes L de la ecuación general del flujo, Spiegler (24) ha propuesto los llamados coeficientes de fricción, cuyo fundamento es la ley de fricción, según la cual, una fuerza cualquiera de ellas —por ejemplo la F_{13} — es proporcional a la velocidad relativa de 1 respecto a 3.

$$F = -X \cdot u_{13} = -X \cdot (u_1 - u_3) \quad [15]$$

En el sistema considerado, existen iones sodio, iones cloruro, moléculas de agua, y la matriz de la membrana, reseñados con los subíndices 1, 2, 3 y 4 respectivamente, por lo que hay seis coeficientes de fricción diferentes que serán: X_{12} , X_{13} , X_{14} , X_{23} , X_{24} y X_{34} . Ahora bien, en la membrana catiónica la concentración de iones cloruro va a ser muy pequeña, por lo que los seis coeficientes se pueden reducir a cinco.

La ecuación del flujo, que representa a los iones cloruro, sodio y moléculas de agua, teniendo en cuenta que la fuerza ejercida por una partícula sobre otra tiene que ser igual a la ejercida por ésta sobre la primera, en el punto de equilibrio será pues:

$$F_1 = - (F_{13} + F_{14}) = X_{13} \cdot (u_1 - u_3) + X_{14} \cdot u_1 \quad [16]$$

$$F_2 = - (F_{23} + F_{24}) = X_{23} \cdot (u_2 - u_3) + X_{24} \cdot u_2 \quad [17]$$

$$F_3 = \frac{c_1}{c_3} \cdot F_1 + \frac{c_2}{c_3} \cdot F_2 - F_{23} - F_{34} =$$

$$= \frac{c_1}{c_3} \cdot X_{13} \cdot (u_1 - u_3) + \frac{c_2}{c_3} \cdot X_{23} \cdot (u_2 - u_3) + X_{34} \cdot u_3 \quad [18]$$

Las ecuaciones [16] y [17] son los balances de las fuerzas que actúan sobre un mol de sodio y cloruro contra las fuerzas de fricción. En la ecuación [18] se considera un mol de disolución, en la cual las disoluciones de sodio, cloruro y agua vienen dadas por c_1 , c_2 y c_3 .

Despejando el valor de los coeficientes L entre estas ecuaciones y la 13 queda de la forma:

$$L_{11} = \frac{o_1}{d} \left[(o_1 \cdot X_{13} + o_3 \cdot X_{34}) \cdot (X_{23} + X_{24}) + o_2 \cdot X_{23} \cdot X_{24} \right] \quad [19]$$

$$L_{22} = \frac{o_2}{d} \left[(o_2 \cdot X_{23} + o_3 \cdot X_{34}) \cdot (X_{13} + X_{14}) + o_1 \cdot X_{13} \cdot X_{14} \right] \quad [20]$$

$$L_{21} = L_{12} = \left(\frac{o_1}{d} \cdot o_2 \cdot X_{13} \cdot X_{23} \right) \quad [21]$$

$$L_{23} = L_{32} = \left[\frac{o_2}{d} \cdot o_3 \cdot (X_{13} + X_{14}) \cdot X_{23} \right] \quad [22]$$

$$L_{13} = L_{31} = \left[\frac{o_1}{d} \cdot o_3 \cdot X_{13} \cdot (X_{23} + X_{24}) \right] \quad [23]$$

$$L_{33} = \frac{o_2/3}{d} \cdot (X_{13} + X_{14}) \cdot (X_{23} + X_{24}) \quad [24]$$

siendo

$$d = o_1 \cdot X_{13} \cdot X_{14} \cdot (X_{23} + X_{24}) + o_2 \cdot X_{23} \cdot X_{24} \cdot (X_{13} + X_{14}) + \\ + o_3 \cdot X_{34} \cdot (X_{13} + X_{14}) \cdot (X_{23} + X_{24}) \quad [25]$$

y

$$L_{13} \cdot L_{23} = L_{12} \cdot L_{33} \quad [26]$$

Por lo tanto los seis coeficientes de la ecuación [13] han quedado expresados en función de los cinco coeficientes de fricción.

Spiegler (24) determina también la relación de dichos coeficientes de fricción con el agua transportada a través de la membrana (w); coeficientes de difusión (D_1 y D_2); conductividad de la membrana (σ) y número de transporte (t_m), llegando a las siguientes ecuaciones:

$$D_1 = \frac{R \cdot T}{X_{13} + X_{14}} \quad [27]$$

$$D_2 = \frac{R \cdot T}{X_{23} + X_{24}} \quad [28]$$

$$w = \left(\frac{F \cdot c_3}{d} \right) \cdot [c_1 \cdot X_{13} \cdot (X_{23} + X_{24}) - c_2 \cdot X_{23} \cdot (X_{13} + X_{14})] \quad [29]$$

$$t_m = \frac{F^2 \cdot c_1}{\sigma \cdot d} [(c_1 \cdot X_{13} + c_3 \cdot X_{34}) (X_{23} + X_{24}) + \\ + c_2 (X_{23} \cdot X_{24} - X_{13} \cdot X_{23})] \quad [30]$$

$$\sigma = \frac{F^2}{d} \left[c_1 (X_{13} + X_{24}) \cdot (c_1 \cdot X_{13} + c_3 \cdot X_{34}) + c_2 (X_{13} + X_{14}) + \right. \\ \left. + c_1 \cdot c_2 (X_{23} \cdot X_{24} - 2 X_{13} \cdot X_{23} + X_{13} \cdot X_{14}) \right] \quad [31]$$

Por lo tanto, conociendo los valores de los coeficientes de difusión, conductividad, número de transporte y agua transportada, se determina el valor de los coeficientes de fricción y con estos valores se conocen a su vez los coeficientes L de la ecuación general del flujo, para unas condiciones particulares de concentración y temperatura de las membranas.

En la presente Memoria, se pretende estudiar las diferentes variables que intervienen en el proceso electrodialítico, con el fin de llegar a obtener un conocimiento profundo de dicho proceso, y poder deducir a partir de resultados experimentales, cuales son las condiciones óptimas de operación de la unidad en todo momento y su aplicación a una serie de aguas salobres de origen natural.

CAPITULO I

CAPITULO I

UNIDAD ELECTRODIALIZADORA Y METODOS DE ANALISIS UTILIZADOS EN LA VALORACION DE AGUAS SALOBRES

1. UNIDAD ELECTRODIALIZADORA

1.1 Descripción de la unidad (25)

La unidad electrodializadora, véase Fig. 3, se encuentra situada dentro de un armario vitrina, de estructura de aluminio y paredes de vidrio, que tiene un regulador de temperatura y dos termómetros de contacto de 0 a 100 °C para poder trabajar a temperatura controlada.

En primer lugar hay un depósito de reserva de 40 litros que comunica por medio de tubos de Tygon con los tres depósitos, cada uno de 8 litros de solución a concentrar, de solución a diluir y de solución a electrodos. De cada uno de estos se alimenta su circuito respectivo. Intercaladas entre este primer depósito y cada uno de los tres hay válvulas de solenoide, encontrándose las llaves para abrir o cerrar dichas válvulas sobre el panel de mandos de la unidad (VE-1, VE-2 y VE-3).

El depósito de reserva está situado a un nivel superior a los otros depósitos, con lo cual se pueden llenar estos con solo abrir las respectivas válvulas. Todos los depósitos son de plexiglás.

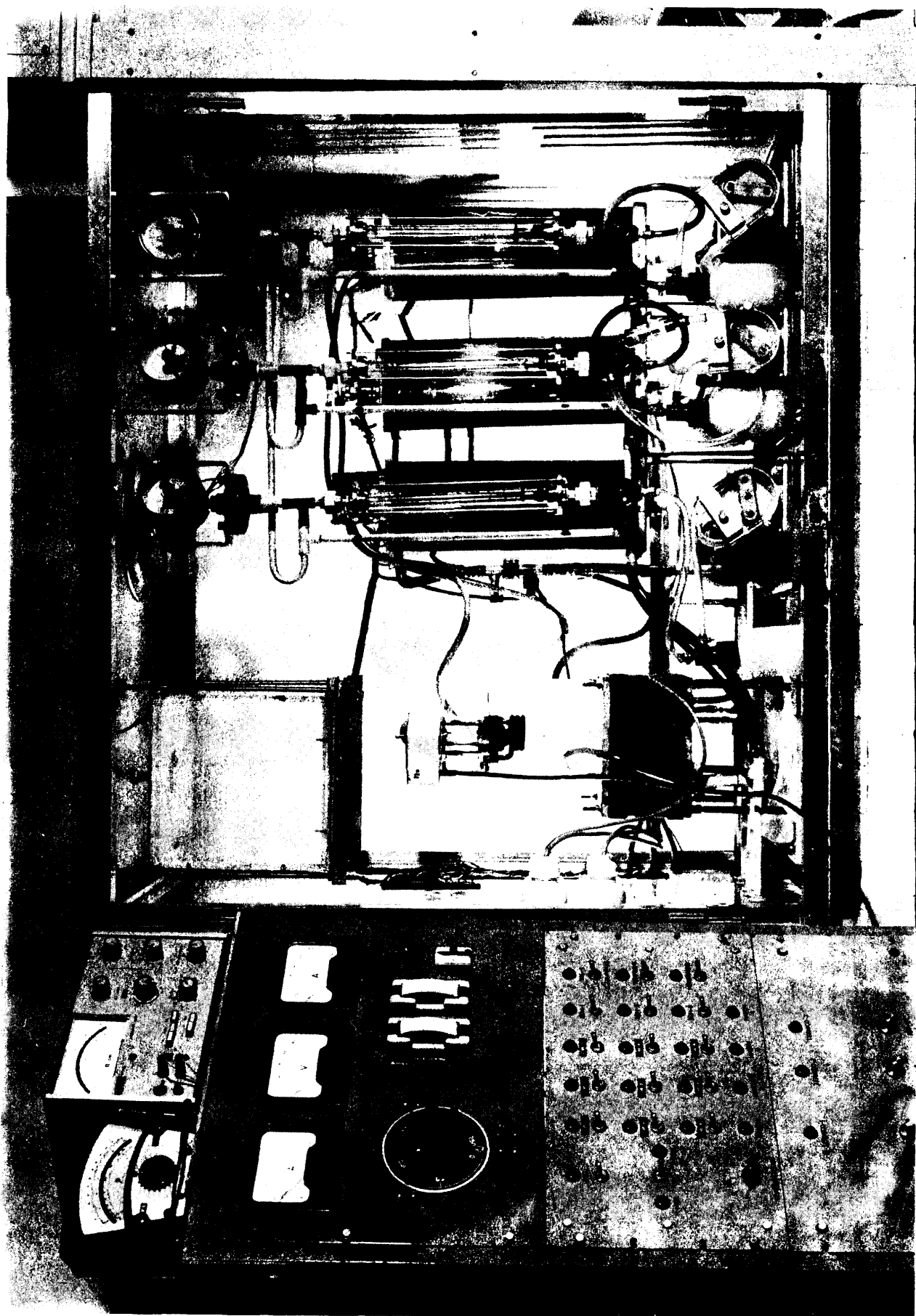
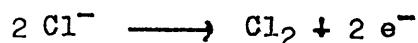


Fig. 3. Unidad electroquímica de laboratorio

Ahora, como las disoluciones a tratar tendrán concentraciones apreciables de cloruros, en los compartimientos de los electrodos tiene lugar la reacción:



Para evitar el ataque de los electrodos por el cloro formado se recomienda utilizar como alimentación del circuito de electrodos una disolución de sulfato sódico, que se introduce en dicho compartimento directamente del exterior.

En el fondo de los depósitos de alimentación, hay un orificio de salida conectado por medio de tubo de Tygon a una bomba. Estos conjuntos de bombeo poseen un reductor de velocidades para regular el caudal.

A la salida de las bombas hay unas válvulas de cloruro de polivinilo conectadas a unos rotámetros, con una escala de 0 a 200 l/h para los circuitos a desalar y ~~concentrar~~, y de 0 a 50 l/h para el de electrodos, ya que este último solo atravesará dos celdas en la pila de membranas.

A continuación de los rotámetros hay colocado un manómetro con sistema de alarma de máxima y mínima.

Por medio de tubos de Tygon los flujos llegan a la pila de membranas, existiendo antes de su entrada una bifurcación con conexiones al exterior, estas últimas se encuentran normalmente cerradas.

das por medio de unas válvulas de CPV, utilizándose únicamente para vaciar los depósitos sin pasar por la pila.

La pila de membranas se encuentra delimitada por su parte superior e inferior con dos planchas metálicas, separadas de los electrodos por medio de unas láminas de goma. La colocación de las membranas va siendo alternativamente aniónica-catiónica, separadas por un espaciador. Estos espaciadores son de polietileno y tienen como misión el separar los flujos y de hacer tortuoso el paso de la disolución a lo largo de la pila.

A la salida de la pila se encuentran intercaladas unas células de conductividad, conectadas, por medio de un interruptor de tres posiciones —una por circuito— a un conductímetro, existiendo a continuación una salida al exterior cerrada por medio de válvulas de solenoide, las cuales se gobiernan desde el panel de mandos mediante los interruptores VS-1, VS-2 y VS-3. En la dirección de reciclado o retorno, se encuentran unas válvulas del mismo tipo que las indicadas anteriormente, reseñadas en el panel de mando con las siglas: VR-1, VR-2 y VR-3.

En el montaje de la pila, véase Fig. 1, hay que tener gran cuidado con la dirección a seguir por los flujos, los cuales se van alternando los concentrados y diluidos. Además, debe tenerse precaución de que la presión en los circuitos sea idéntica, ya que una diferencia de ésta, lleva consigo un mal funcionamiento de la unidad, creándose deformaciones en las membranas que pueden llegar a la rotura.

En el panel de mandos están situados además de los interruptores de las válvulas indicadas anteriormente, los sistemas de medida eléctricos, dos amperímetros (uno que indica la corriente continua que se suministra a la pila y otro que determina la intensidad de corriente alterna a la entrada del rectificador), un voltímetro y un autotransformador. En este panel se encuentra igualmente la fuente de corriente continua, compuesta por un rectificador de doble onda de selenio, sin filtro, obteniéndose una corriente de tipo pulsante con una frecuencia de 100 ciclos/seg. Esta fuente de alimentación permite trabajar a 15 A y 55 V como valores máximos.

El panel de mandos posee también los fusibles de los circuitos eléctricos, contactores de las bombas, controles de temperatura y sistemas de alarma. Igualmente está dotado de dos contadores eléctricos para la medida del consumo energético por la pila de membranas y por los servicios de la unidad.

La unidad puede trabajar en régimen automático o manual. El sistema automático controla el proceso, por medio de medidas de conductividad.

1.2 Modificaciones introducidas en la unidad de electrodiálisis

Con la experiencia adquirida en ensayos previos con la unidad de electrodiálisis (26), se vió la necesidad de introducir unas modificaciones en la unidad para conseguir un mayor perfeccionamiento.

to de ésta, así como una mejor reproducibilidad de los valores experimentales. Estas modificaciones han sido las siguientes:

a) Eliminación del depósito general de entrada

Debido a que las disoluciones de los circuitos van a ser diferentes, se ha eliminado el depósito general de entrada y las válvulas VE-1, VE-2 y VE-3.

b) Cambio de depósitos y tapas de los mismos

Debido a que los cambios de temperatura producían despegamientos en los depósitos, se construyeron unos nuevos de plancha de CPV, siendo sus paredes soldadas lo cual les daba una mayor consistencia. Al tener que alimentar los circuitos directamente hubo necesidad de cambiar las tapas de los depósitos para llevar a cabo esta operación más fácilmente.

c) Comprobador de presión

Se montó un sistema más sensible que los manómetros existentes, compuesto de tres tubos de vidrio colocados verticalmente sobre una de las paredes de la vitrina unidos en su base, los cuales se rellenaron de mercurio hasta la mitad, y enlazando sus terminales superiores uno a cada circuito.

d) Amortiguadores de presión

Para disminuir el efecto pulsante del flujo producido por las bombas sobre los manómetros, se montaron unas cámaras de aire entre la salida de las bombas y los rotámetros.

e) Sistema de termostatación

Se colocaron dentro de cada depósito un serpentín de vidrio, conectados a un termostato, controlando la temperatura de las disoluciones por medio de unos termómetros introducidos en cada uno de los depósitos.

f) Conexiones en el panel de mando de la unidad

El amperímetro y el voltímetro del panel de mandos, son de tipo industrial, siendo sus escalas demasiado pequeñas, y con una gran inercia. Para soslayar este inconveniente se montaron conexiones para la utilización de dos avómetros.

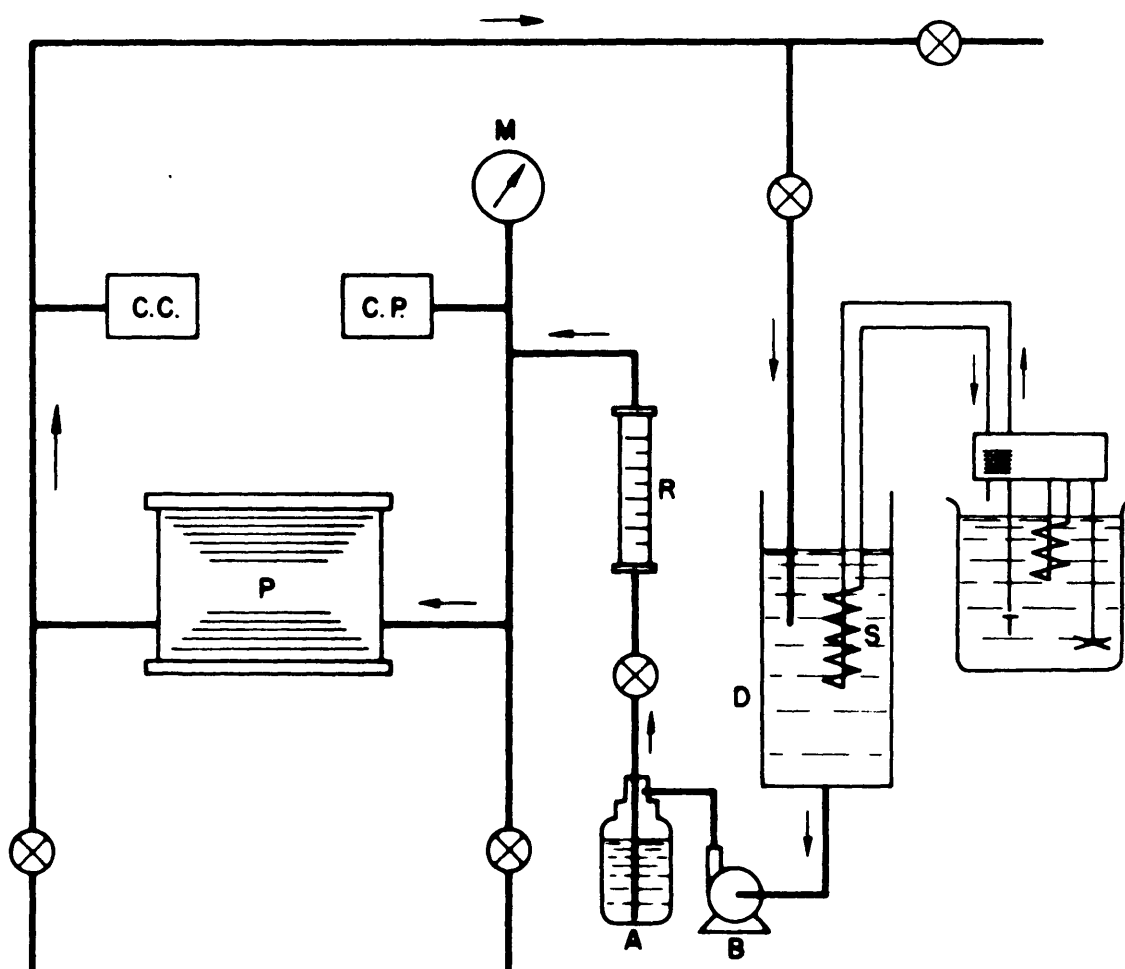
En la Fig. 4, se puede observar el esquema hidráulico de uno de los circuitos con las modificaciones realizadas.

2. MÉTODOS DE ANÁLISIS UTILIZADOS EN LA VALORACION DE AGUAS SALOBRES

Se exponen a continuación, los diferentes métodos utilizados en la valoración de las disoluciones sintéticas y aguas naturales. Los análisis han sido realizados inmediatamente después de tomadas las muestras para evitar alteraciones por almacenamiento.

2.1 Determinación del pH

Se ha realizado con un pH-metro (Zeromatic, Mod. 9602, Beck-



A = Amortiguador de presión
 B = Bomba
 C. C. = Celula de conductividad
 C. P. = Comprobador de presión
 D = Depósito de alimentación

M = Manómetro
 P = Pila de membranas
 R = Rotámetro
 S = Serpentin de calefacción
 T = Termostato

FIG. 4. — ESQUEMA HIDRAULICO DE UNO DE LOS CIRCUITOS.

man), equipado con electrodos de vidrio y de calomelanos saturado, operando al modo usual (27).

2.2 Carbonatos y bicarbonatos

Se valora la muestra por medida de variación del pH. Al añadir ClH 0,1 N aparecen dos saltos, uno a pH= 8,3 y otro a pH= 3,2 correspondientes al paso de carbonato a bicarbonato y de bicarbonato a ácido carbónico respectivamente. El error de este método es de un 2 % en el intervalo de concentraciones de estos compuestos en aguas naturales (28).

2.3 Cloruros

Se han seguido dos métodos, uno para altas concentraciones —del orden de 0,01 o superiores— que se ha llevado a cabo por valoración volumétrica (29) y un segundo método, cuando la concentración es menor de 0,01, empleando técnicas turbidimétricas (30).

2.4 Sulfatos

Se ha empleado en todos los casos el método turbidimétrico (31 y 32), por las concentraciones bajas de sulfato a emplear.

2.5 Alcalinos y alcalinotérreos

Se han realizado por espectrofotometría de llama (33 y 34), utilizando un aparato Beckman D.U. con los accesorios necesarios para llama.

2.6 Hierro

El hierro en las aguas naturales es de una gran importancia, a pesar de la baja concentración en que normalmente se encuentra, porque produce en las membranas un envenenamiento muy difícil de eliminar. Según Powell y Guilt (35), el hierro en una concentración superior a 1 ppm debe ser eliminado antes de introducir el agua en la pila de membranas, debido a la formación de precipitados o fangos sobre la superficie de la membrana, que afectan grandemente el rendimiento del sistema.

La medida de la concentración de hierro se ha llevado a cabo por espectrofotometría de absorción atómica (36 y 37), empleando para ello un accesorio Beckman (Mod. 1300), equipado con un espectrofotómetro de la misma casa (Mod. D.U.).

2.7 Sólidos totales

Se ha llevado a cabo por evaporación a sequedad a 110 °C de un cierto volumen de la muestra hasta peso constante.

2.8 Materia orgánica

El método seguido se basa en el consumo de permanganato en medio ácido, valorándose por retroceso el permanganato sobrante con ácido oxálico (38).

La materia orgánica se puede expresar de tres formas diferentes que son: en mg de MnO_4K , en mg de oxígeno y en materia orgánica

nica como tal. En este memoria se ha utilizado el tercer método —debido a Wood y Kubel (39)— admitiendo que una parte en peso de permanganato potásico corresponde a cinco partes en peso de materia orgánica.

2.9 Floculación y esterilización

Las aguas naturales se ven afectadas frecuentemente por la presencia de ciertas cantidades de materia en suspensión, fundamentalmente de tipo arcilloso, así como de materia orgánica, productos de descomposición vegetal y microorganismos.

La acción sobre las membranas de las impurezas insolubles del agua es altamente perjudicial, por dar lugar a incrustaciones y envenenamientos que afectan a la capacidad del sistema y a la vida de las membranas.

La materia orgánica procedente de la descomposición de sustancias vegetales da lugar a ácidos orgánicos de elevado peso molecular que se fijan sobre las membranas de forma irreversible, y son además un buen medio de cultivo para microorganismos, lo que puede provocar una degradación intensa de las membranas por descomposición de sus grupos activos.

Por lo tanto se necesita una esterilización y floculación de las aguas naturales a potabilizar, antes de introducirlas en la pila de membranas. Como floculante se emplea el sulfato de aluminio en una concentración del 10 % y como esterilizante hipoclorito

sódico. Este último compuesto, a la vez, regula el pH de la disolución, siendo necesario para la óptima formación de coágulos mantener el pH entre 5,7 y 7,5, pudiéndose añadir hidróxido sódico para lograrlo (40 y 41).

Para conseguir una esterilización completa es necesario controlar la cantidad de cloro residual en la disolución, debiéndose encontrar ésta al cabo de dos horas entre 0,1 y 0,3 mg/l. La presencia de cloro libre se comprueba con una disolución de o-toluidina, cotejando visualmente el color con el de unos patrones (42) de cromato y dicromato potásico en tampon de PO_4HNa_2 y $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$.

La determinación del resto de los elementos ha sido hecha por la División de Química Analítica de la Junta de Energía Nuclear.

CAPITULO II

CAPITULO II

DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE

1. INTRODUCCION

El primer paso necesario para la puesta en marcha de una instalación de electrodiálisis, ya sea a escala industrial, piloto o de laboratorio es la determinación de la densidad de corriente límite. Este valor no debe sobrepasarse en ningún momento, pues se producirían alteraciones que podrían llegar a afectar a la naturaleza misma de las membranas. Al valor de este máximo o densidad de corriente límite —que se expresa normalmente en mA/cm^2 — se le denomina también punto de polarización y se manifiesta por un incremento de la tensión no ohmica, cuando aumenta la intensidad de corriente a través de la pila. En general se engloban como fenómenos de polarización a todos aquellos que tienen lugar sobre la superficie de la membrana o en el interior de ella como consecuencia del paso de una corriente eléctrica e incluso a los que tienen lugar sobre la superficie del electrodo.

Los principales efectos que tienen lugar sobre las superficies de las membranas debidos al enriquecimiento (sobre la cara que limita con los compartimientos a concentrar) y el empobrecimiento (sobre la cara que limita con los compartimientos a diluir) son:

- a) Incremento de la resistencia eléctrica al paso de la corriente a través de la pila, lo que presupone una pérdida de energía eléctrica.
- b) Cambios de pH tanto en la disolución a concentrar como a diluir.
- c) Formación de precipitados o incrustaciones sobre la superficie y el interior de la membrana.

El incremento de resistencia tiene lugar sobre las caras de las membranas que limitan el compartimiento a diluir, debido a una disminución rápida de las concentraciones de los iones, y no estar compensada con la disminución sobre la otra cara de las membranas —disolución a concentrar—. Este efecto es particularmente grande a altas intensidades de corriente o bien a bajas velocidades de flujo, ya que en este último caso la turbulencia no es lo suficientemente elevada para conseguir el grado de difusión necesario de los iones desde la disolución hacia la capa superficial empobrecida.

Si la densidad de corriente aplicada a la pila se mantiene constante y disminuye la velocidad de flujo, llega a un punto en el cual hay un incremento brusco de la resistencia, este es el punto de polarización y la velocidad en ese momento recibe el nombre de velocidad crítica para ese valor de la densidad de corriente límite; existiendo una relación entre ambas que ya se estudiará detenidamente más adelante.

El incremento de concentración salina sobre la superficie de las membranas puede ocasionar precipitaciones en todos aquellos casos en que se sobrepase los límites de solubilidad de las sales en las disoluciones a desmineralizar, siendo frecuente la precipitación de sulfato cálcico sobre la superficie de la membrana en la desalación de agua de mar.

Finalmente los cambios de pH son debidos al transporte de H^+ y OH^- a través de las membranas. Cuando la concentración salina sobre la superficie de la membrana es muy baja y la densidad de corriente alta, los protones e hidroxilos tienen una participación importante en el transporte de corriente, creando un pH alcalino sobre la superficie de la membrana aniónica, que favorece la precipitación de carbonatos e hidróxidos fundamentalmente.

La formación de durezas o costras sobre la superficie de la membrana produce un incremento de la resistencia eléctrica, lo cual se traduce en una pérdida de energía eléctrica, además de una reducción en la superficie útil de la membrana.

La forma de determinar el punto de polarización, varía de unos autores a otros. Así Block y Kitchener (43) emplean medidas cronopotenciométricas como técnica fundamental. Con este método se determina la densidad de corriente límite para una membrana solamente, con lo que los resultados no son extrapolables. Además las condiciones en que se lleva a cabo la medida son totalmente diferentes a las existentes en la pila durante el proceso de desalación.

Al sobrepasar el punto de polarización hay una variación del pH de las disoluciones. Algunos autores (44) se basan en este cambio para determinar dicho punto. Para ello en un proceso de desalación se incrementa paulatinamente la densidad de corriente, midiendo constantemente el pH de las disoluciones efluentes, hasta la detección de un salto brusco del pH, que coincidirá con el punto de polarización. Este método permite determinar igualmente el caudal crítico para un valor de densidad de corriente determinado o lo que es lo mismo el valor mínimo que puede tener el caudal para no rebasar el punto de polarización.

Mandersloot y Hick (45) determinan el punto de polarización con la pila completa de membranas en un proceso de desalación normal, aumentando paulatinamente la intensidad de corriente aplicada a la pila y midiendo el potencial resultante. Por representación gráfica de la resistencia aparente (E/I) frente a la inversa de la intensidad de corriente ($1/I$), hallan el cambio de pendiente, que coincide con el punto de polarización. Este método tiene el inconveniente de la dificultad de determinar el punto en que la curva cambia de pendiente, ya que dicha curva normalmente no marca un punto único sino más bien una zona de mayor amplitud, lo cual puede dar lugar a errores de apreciación.

En sentido estricto, la concentración varía a lo largo de la pila y además si se realiza la operación en régimen de reciclado, la variación de la concentración de entrada da lugar a errores en la determinación del punto de polarización. Para soslayar es-

te problema se pueden emplear pilas conteniendo membranas aniónicas (o catiónicas) solamente, utilizando como detector del punto de polarización en un principio los cambios de pH de las disoluciones. Según una variante de este procedimiento propuesta primeramente por Cowan y Brown (46), se mide la variación de tensión producida al variar la intensidad de corriente aplicada a la pila. Representando $1/I$ frente a E/I se determina el punto de polarización. Esto se debe a que el potencial total es:

$$V = R.I + (V_e + V_c + V_p) \quad [32]$$

Dividiendo por la intensidad total en ambos miembros de la ecuación anterior:

$$V/I = R + (V_e + V_p + V_c) / I \quad [33]$$

Al llegar al punto de polarización, en la interfase formada entre la membrana y la disolución hay una concentración prácticamente nula de iones y por este motivo se produce un incremento grande de V_p que aparece como un máximo en la representación gráfica.

Este sistema ha sido el utilizado en esta Memoria, indicando más adelante la forma de montaje de la pila, así como la forma de realizar la operación.

2. APARATOS Y REACTIVOS

- Unidad electrodializadora con membranas aniónicas (Nepton, 61 AZL 183).
- 2 Avómetros (Universal, 8 MK III).
- Electrodos de platino-platinado: Se utilizan dos electrodos auxiliares de forma laminar de 65x65 mm con unos apéndices 100 mm de longitud y 6 mm de anchura, con el fin de realizar mejor las conexiones al instrumento de medida. Las superficies de estos electrodos se encuentran platinadas (47).

Disolución de alimentación a los compartimientos de electrodos: Disolución de sulfato sódico 0.15 N, acidulada con ácido sulfúrico hasta pH 2-3.

Disoluciones a desmineralizar: Disoluciones de cloruro sódico con concentraciones de 5000, 3000 y 1000 ppm y de sulfato sódico de 3000 y 1000 ppm.

3. TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 Procedimiento

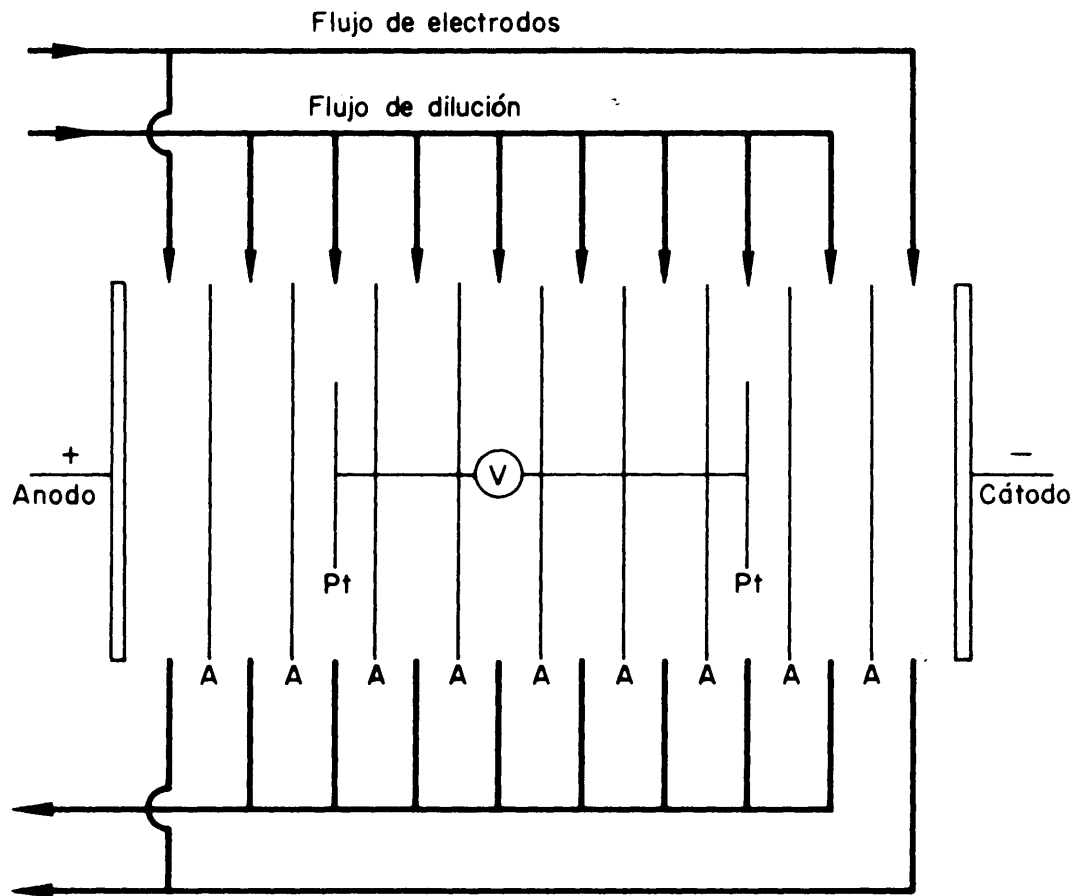
Para la determinación de la densidad de corriente límite se han utilizado membranas aniónicas unicamente y realizado éste por medidas sucesivas del potencial cada vez que se aumentaba la densidad de corriente aplicada a la pila (48 y 49).

En la Fig. 5, se indica el esquema de montaje de la pila, con membranas así como la colocación de los electrodos auxiliares.

Hay que tener en cuenta la espera de un cierto tiempo para que se alcance el equilibrio, ya que inmediatamente de incrementar la intensidad de corriente, la resistencia se incrementa grandemente, debido fundamentalmente a la concentración de polarización y a los potenciales de los electrodos (50).

3.2 Condiciones experimentales en que se han realizado las determinaciones.

- pH inicial de la disolución de electrodos	2-3
- pH final de la disolución de electrodos	2,6-2,9
- Concentración de la disolución de electrodos	0,15 N SO_4Na_2
- Temperatura °C	25
- Caudal l/h	40, 60 y 80
- Volumen aproximado de cada disolución	6 l



A = Membrana aniónica
 Pt = Lámina de platino-platinado
 V = Voltímetro

FIG. 5. — DISPOSITIVO PARA LA MEDIDA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE EN LA PILA DE MEMBRANAS.

- Tiempo entre medida y medida	3 min.
- Presión en ambos circuitos a una velocidad de 40 l/h	0,46 Kg/cm ²
- Presión en ambos circuitos a una velocidad de 60 l/h	0,80 "
- Presión en ambos circuitos a una velocidad de 80 l/h	1,05 "

3.3 Resultados

En la Tabla 1 se indican los diferentes valores determinados de la densidad de corriente límite, en las condiciones expresadas anteriormente, para las disoluciones de cloruro sódico y sulfato sódico a unas concentraciones de 5000, 3000, 1000 y 3000 y 1000 ppm respectivamente para caudales de 40, 60 y 180 l/h.

4. DISCUSION DE RESULTADOS

Una vez realizadas las diferentes series de medidas, se procede a su representación gráfica, con el fin de determinar el valor de la densidad de corriente límite correspondiente. Este valor viene indicado en la curva por un máximo, el cual a veces, es difícilmente detectable, pudiéndose tomar en este caso como punto de polarización, aquel donde la curva cambia de pendiente, siendo el error cometido por ello inferior a un 5 %. Cuando se inician las medidas partiendo de valores de la intensidad de co-

rriente muy bajos, es frecuente la aparición —en la representación— de cambios de pendiente de otros máximos, los cuales no deben tenerse en cuenta, e incluso hay una variación de la forma de las curvas de unas disoluciones a otras.

En la Tabla 1 se indican los resultados obtenidos de la interpretación de las curvas de polarización, siendo cada uno de estos valores la media de varias determinaciones.

Observando la citada tabla, se deduce que el punto de polarización se desplaza hacia valores más altos de la densidad de corriente límite, a medida que aumenta el caudal de las disoluciones. Una explicación detallada de este hecho experimental será dado en el capítulo siguiente, cuando se estudie la relación entre densidad de corriente límite y caudal. Atendiendo a esta relación, se han determinado los valores que correspondería a la densidad de corriente límite según Ionics (51), los cuales se incluyen en la tabla anteriormente indicada. No ha sido posible operar a velocidades superiores a éstas porque la unidad electrodiálizadora no lo ha permitido.

Estos experimentos se han realizado solamente con aniones cloruro y sulfato, ya que se puede considerar a éstos como los únicos presentes en cantidades apreciables en aguas salobres de origen natural. Los aniones carbonato y bicarbonato son eliminados en su mayor parte al acidular previamente las aguas a potabilizar lo que además da mayor estabilidad a las membranas utilizadas en

electrodiálisis y ofrece un menor peligro de formación de precipitados. Igualmente se han empleado únicamente sales sódicas de ambos aniones porque, al utilizar sólo membranas aniónicas, el catión no tiene la menor influencia sobre el punto de polarización y se evitan así posibles problemas producidos por la precipitación de hidróxidos de metales pesados.

Se han empleado solamente membranas aniónicas —Fig. 5— porque, en general, estas membranas poseen un número de transporte inferior a las catiónicas, y por lo tanto la densidad de corriente límite que admiten es menor. Con ello, determinando el valor límite de las membranas aniónicas y operando con arreglo a este valor, se tendrá la seguridad completa de que las membranas catiónicas no serán dañadas en absoluto.

Examinando las densidades de corriente límite obtenidas —Tabla 1— se aprecia que los valores correspondientes a las disoluciones de sulfato sódico son menores que los de cloruro sódico, siendo esta diferencia más elevada a medida que disminuye la concentración.

Rosenberg y Tirrell (44), indican, por el contrario, que las densidades de corriente límite en disoluciones de ión sulfato son siempre la mitad de las correspondientes a una disolución de cloruros. Seko (52), opina que no hay diferencias apreciables en el punto de polarización de ambas disoluciones. Weiner (53) obtiene resultados bastante semejantes a los aquí obtenidos.

Como se puede observar en la Tabla 1 a medida que el caudal va disminuyendo, los valores de la densidad de corriente límite para el sulfato y cloruro, tienden hacia un punto común, que será indudablemente a caudales muy bajos. Este punto coincidiría en el intervalo en que no hay diferencias entre distintos tipos de iones en el punto de polarización. Para valores de caudal elevados las diferencias van siendo cada vez mayores, con lo cual se llegará a un momento en el que se cumplirán las observaciones de Rosenberg y Tirrell.

CAPITULO III

CAPITULO III

RELACION ENTRE DENSIDAD DE CORRIENTE LIMITE Y CAUDAL

En este capítulo se estudia la relación entre la densidad de corriente límite y caudal.

1. ASPECTOS TEORICOS

Para el estudio teórico de la densidad de corriente límite, consideramos unicamente una región próxima a una membrana aniónica —igualmente se podría hacer con una membrana catiónica—, sobre cuya superficie está circulando una disolución de cloruro sódico y siendo transportada la corriente eléctrica por los iones negativos a través de la membrana —Fig. 6—, se supone que el número de transporte del ión cloruro en la disolución es t_s^- y t_m^- el correspondiente al mismo ión en la membrana y que el volumen de disolución de que se dispone se considera lo suficientemente grande para considerarlo constante durante el paso de corriente y transporte de iones correspondientes. En la Fig. 6, debido al paso de corriente habrá una emigración de iones cloruro hacia la izquierda, de tal forma que el número de iones que cruzan a través de la sección AB en el interior de la membrana es:

$$t_m^- \cdot \frac{i}{F} \quad , \quad \text{meq/seg.cm}^2 \quad [34]$$

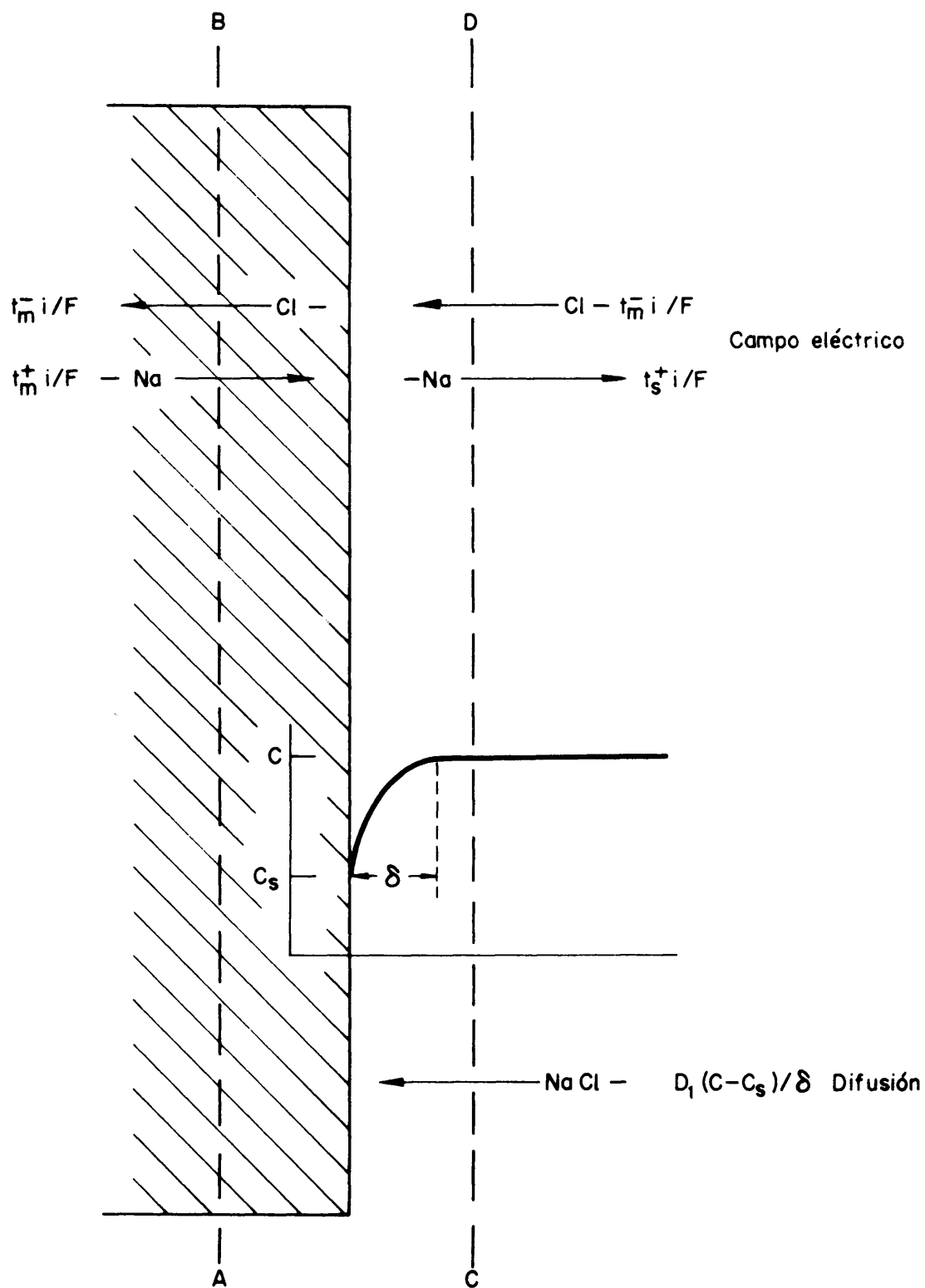


FIG. 6.— SECCION ESQUEMATICA DE UNA CELULA ELEMENTAL.

Y por la sección CD en la disolución:

$$t_s^- \cdot \frac{i}{F}, \quad \text{meq/seg.cm}^2 \quad [35]$$

Teniendo en cuenta que los números de transporte de los iones cloruro son diferentes en la membrana y en la solución, el balance de transferencia está representado por:

$$(t_m^- - t_s^-) \cdot \frac{i}{F}, \quad \text{meq/seg.cm}^2 \quad [36]$$

Por otra parte, entre la disolución y la capa límite habrá un proceso de difusión que será igual a:

$$D \cdot (C - C_s) / \delta \quad [37]$$

Si se considera el proceso en estado estacionario, el déficit del transporte de iones por medio del mecanismo eléctrico tiene que ser idéntico a la cantidad de iones transportados por medios no eléctricos, es decir, por difusión. Por lo tanto, en el equilibrio las ecuaciones [36 y 37] son iguales.

$$\frac{D \cdot (C - C_s)}{\delta} = \frac{(t_m^- - t_s^-) \cdot i}{F} \quad [38]$$

El transporte del ión cloruro puede aumentarse por un incremento de la densidad de corriente aplicada al sistema, hasta un momento en que la concentración de iones cloruro en la capa límite

sea substancialmente igual a cero, en cuyo momento se habrá alcanzado el punto de polarización. Si entonces se aumenta la densidad de corriente, la corriente eléctrica se verá obligada a ser transportada por iones hidroxilo formados por la disociación del agua de la disolución, lo cual representa un gasto inútil de consumo energético, produciendo cambios bruscos del pH de las disoluciones, fenómeno que puede emplearse para la determinación del punto de polarización.

Por tanto, de lo expuesto anteriormente se deduce que el valor de la densidad de corriente límite se puede determinar teóricamente a partir de la ecuación [38] en la cual se tiene que cumplir que,

$$C_s = 0 \quad [39]$$

con ello,

$$\frac{D \cdot C}{\delta} = \frac{(t_m^- - t_s^-) \cdot i}{F} \quad [40]$$

y

$$\left(\frac{i}{C}\right)_{\text{lim.}} = \frac{F \cdot D}{\delta \cdot (t_m^- - t_s^-)} \quad [41]$$

Todos los razonamientos hasta llegar a la expresión [41] han sido referidos al ión cloruro y para una membrana de tipo

aniónico, pero exactamente igual se podría seguir dicho razonamiento para una membrana catiónica, llegando a una ecuación del mismo tipo que la anterior:

$$(i/C)_{\text{lim.}} = \frac{F \cdot D}{\delta \cdot (t_m^+ - t_s^+)} \quad [42]$$

en que t_m^+ y t_s^+ son los números de transporte del catión en la membrana y en la disolución, respectivamente.

A partir de [41 y 42] se puede determinar el valor de la densidad de corriente límite siempre que se pueda determinar el espesor de la capa límite, ya que el resto de los parámetros que intervienen pueden ser determinados con exactitud.

Para hallar el espesor de la capa límite, Rosenberg y Tirrell (44), estudian las condiciones hidrodinámicas del sistema, partiendo de la relación de Chilton-Colburn, del número de Reynolds y de la ley de Fick, llegando a la conclusión de que para un régimen laminar en la pila de membranas, el espesor de la capa límite viene dado por:

$$\delta = \frac{D}{K_1} = 0,54 \cdot \left(\frac{D \cdot D_e \cdot 1}{U_1} \right)^{1/3} \quad [43]$$

Wilson (54) obtiene una ecuación muy simple que relaciona el espesor de la capa límite con el caudal

$$\delta = \frac{K_0}{U^n} \quad [44]$$

A una expresión de este tipo llegaron también Hunter y colaboradores (55) mediante experimentos hidrodinámicos

$$\delta = \frac{11,6}{U_1 \cdot \sqrt{f/8}} \quad [45]$$

De este modo, a partir de medidas de pérdida de carga correspondientes a cada caudal, se puede llegar a determinar el espesor de la capa límite. Becerro (56), utilizando el mismo material que en esta memoria, comprobó la validez de esta expresión.

Combinando [44 y 41]:

$$(i/C)_{\text{lim.}} = \frac{F \cdot D \cdot U^n}{K_o (t_m^- - t_s^-)} \quad [46]$$

Como D , t_m^- , t_s^- , K_o y F son constantes para una disolución determinada, se pueden englobar dentro de una nueva constante K_a , quedando

$$(i/C)_{\text{lim.}} = K_a \cdot U^n \quad [47]$$

o bien

$$i_{\text{lim.}} = K_a \cdot C \cdot U^n \quad [48]$$

En caso de que se utilice para la detección del punto de polarización la pila completa de membranas, al igual que en un proceso normal de desalación, y en consecuencia, se observen las variaciones de pH de la disolución, la concentración de las disoluciones varia-

rá a lo largo de la pila, y habrá, por tanto, una variación de la densidad de corriente límite, entre el final y el principio del recorrido de la disolución a lo largo del espaciador. La solución a este problema se alcanza tomando una densidad de corriente media, J , quedando la relación anterior de la forma:

$$J = K_b \cdot C_m \cdot U^n \quad [49]$$

en la cual C_m es la media logarítmica de las concentraciones de entrada y salida de la disolución en la pila de membranas

$$C_m = \frac{C_1 - C_0}{\ln C_1 / C_0} \quad [50]$$

Si la determinación de la densidad de corriente límite se lleva a cabo con el empleo de un solo tipo de membranas, la concentración a lo largo de la pila será constante, y por tanto, la relación [48] quedará de la forma:

$$i_{lim.} = \text{etc.} \cdot U^n \quad [51]$$

Por lo que respecta al régimen laminar, Wilson (54), en un estudio experimental en planta piloto llega a que el espesor de la capa límite viene dado por

$$\delta = \frac{K_0}{U \cdot d} \quad [52]$$

Si se sustituye este valor en la ecuación [41] quedará de la forma:

$$(i/C)_{\text{lim.}} = \frac{F.D}{(t_m^- - t_s^-).K_c/U.d} \quad [53]$$

Es igualmente que en el caso anterior F , D , t_m^- , t_s^- y K_c , son constantes las cuales las podemos agrupar en una nueva, resultando

$$(i/C) = \frac{U.d}{K_d} \quad [54]$$

Y si se utiliza para su determinación la pila completa, resultará

$$J = \frac{C_m.U.d}{K_d} \quad [55]$$

Ahora bien, hay que tener en cuenta, que en una unidad electrodiálizadora, interesa que el régimen sea turbulento, ya que así se obtiene una mayor difusión de iones a través de la capa límite, ya que a mayor caudal el espesor de dicha capa límite disminuye, lo que lleva consigo un aumento del punto de polarización. Los espaciadores tienen como principal misión producir esa turbulencia, para lo que tienen una forma tortuosa.

Cowan y Brown (46) llegaron a una expresión del mismo tipo que Wilson para el régimen turbulento,

$$i_{\text{lim.}} = 0,058 \cdot \frac{C.F.D}{d.t} (Re)^{7/8} \quad [56]$$

Posteriormente, Cowan (57) ha propuesto la ecuación empírica

$$J = \text{cte.} \frac{C}{d \cdot U^{1/2} \cdot (U + 1,9)^{1/3}} \quad [57]$$

2. DETERMINACION DE LOS VALORES DE LA CONSTANTE Y DEL PARAMETRO "n" EN LA ECUACION DE WILSON

A partir de valores obtenidos experimentalmente de la densidad de corriente límite, se calculan los valores de la constante y del parámetro "n" de la ecuación de Wilson, —ecuación [51]—, tomando logaritmos:

$$\log i_{lim} = n \cdot \log U + \log \text{cte.} \quad [58]$$

y ajustando por mínimos cuadrados.

3. RESULTADOS

En la Tabla 2, se indican los valores obtenidos para la constante y el parámetro "n" de la ecuación de Wilson, para las disoluciones de cloruro y sulfato sódico a concentraciones de 5000, 3000, 1000 y 3000 y 1000 ppm respectivamente.

4. DISCUSION

En el estudio teórico de la densidad de corriente límite se llega finalmente a la relación que liga este valor con el caudal del sistema, ecuaciones [51 y 54], a partir de las cuales se puede determinar el valor teórico de aquella.

Al comparar las diferentes expresiones dadas para la densidad de corriente límite, se observa que la de Cowan (57), es totalmente distinta a las demás, hecho que llama poderosamente la atención, porque, como indica su autor, el caudal está en el denominador de una fracción, con lo cual, al aumentar el caudal disminuirá la densidad de corriente límite. Este efecto no puede ocurrir nunca según se ha demostrado experimentalmente.

El parámetro "n", según Mandersloot y Hicks (45) se encuentra comprendido entre 0,5 y 0,6; Wilson (54) da 0,5 y 1,0 para regímenes turbulento y laminar respectivamente. De Haas van Dorsser y Hock (58) indican un valor relativamente alto para "n", 1,5. Gregor y Peterson (59) hallan 0,8 para régimen turbulento, Weiner, Rapiet y Baker (60, 61) 0,6-0,7 y 0,7.

En la Tabla 2 se reseñan los diferentes valores hallados de este parámetro. Los valores de "n" van disminuyendo a medida que aumenta la concentración salina, tanto en la disolución de sulfatos como de cloruros. Al disminuir la concentración, la viscosidad disminuye igualmente, con lo que el número de Reynolds aumen-

ta ligeramente. La densidad y viscosidad de las diferentes disoluciones estudiadas han sido determinadas según las instrucciones normalizadas por Carreira (62). La variación de "n" al disminuir la concentración muestra que a lo largo de un proceso de desalación, dichos valores varían a medida se va diluyendo la disolución a desalar.

Los valores de la constante de la misma Tabla, dependen de parámetros como el Faraday, los coeficientes de difusión, números de transporte de los iones en disolución y membrana, así como del tipo de espaciador y membranas utilizadas, valores que son constantes para la disolución y el sistema empleado. En los valores de la constante está incluida la concentración salina.

Finalmente hay que tener en cuenta que la densidad de corriente límite no solamente depende de la concentración salina y del caudal, sino también del diseño del espaciador empleado, y del tipo de membranas utilizadas.

No ha sido posible obtener los valores teóricos correspondientes de la densidad de corriente límite, debido a la dificultad de determinar el espesor de la capa límite.

Se ha utilizado en su lugar la ecuación

$$i_{lim.} = cte \cdot U^{0,5-0,6} \quad [59]$$

recomendada por el fabricante de las membranas empleadas (51). Con

ella, ha sido necesario determinar el valor de la constante a partir de resultados experimentales. Los valores así determinados están dados en la Tabla 1.

Como puede observarse, la ecuación recomendada por la citada casa es semejante a la de Wilson, con la única diferencia de que el valor del parámetro "n" está comprendido entre 0,5 y 0,6. Si se compara este valor con los obtenidos experimentalmente —Tabla 2— se observa que solo tiene vigencia para disoluciones con una concentración de 5000 ppm o superior, alejándose del valor real a medida que la concentración de la disolución a desalar disminuye.

CAPITULO IV

CAPITULO IV

ENERGIA CONSUMIDA EN EL PROCESO ELECTRODIALITICO EN FUNCION DEL CAUDAL, INTENSIDAD DE CORRIENTE INICIAL Y CONCENTRACION IONICA

1. INTRODUCCION

En la descripción de la unidad electrodiálizadora se indicó que podía trabajar en régimen automático o manual. Los experimentos descritos en este capítulo se hicieron manualmente, con el fin de estudiar mejor el proceso, escogiendo en cada caso condiciones particulares, que permitieran medidas más precisas y con ello una mayor exactitud en las variables a determinar.

Las variables a estudiar y su influencia en la energía consumida en el proceso son: a) Caudal de la disoluciones. b) Intensidad de corriente aplicada a la pila de membranas. c) Concentración iónica de la disolución a desalar.

2. CALCULO TEORICO DE LA ENERGIA CONSUMIDA

Termodinámicamente hay un mínimo de energía necesaria para la desalación de una disolución que es totalmente independiente del

sistema o método empleado en el proceso y viene dado por la expresión (63):

$$W_m = \int_{n_1}^{n_2} R_0 \cdot T \cdot \ln \frac{P_o}{P_v} \quad [60]$$

Los límites de integración están entre el número de moles iniciales y finales del proceso desalador.

Para el caso de un rendimiento prácticamente igual a cero, es decir, la separación de una cantidad muy pequeña de agua dulce a partir de un gran volumen de disolución salina, la ecuación indicada anteriormente es indeterminada. Ahora bien, se puede relacionar con la actividad del agua en la disolución y quedará de la siguiente forma (64):

$$-W_m = 1,16 \cdot T \cdot \log a_B \quad [61]$$

en la que

$$a_B = 0,9796 \quad [62]$$

Esta energía está comprendida entre 0,66 y 0,79 Kw-hr, para la obtención de un metro cúbico de agua potable a partir de agua marina y a una temperatura de 20 °C (65).

En el cálculo de la energía mínima consumida en un proceso electrodialítico, Wilson (66) y Spiegler (67), llegan a la misma conclusión, cuando se cumplen las condiciones siguientes:

- a) No hay concentración de polarización.
- b) Los coeficientes de actividad de los líquidos son constantes.
- c) Las disoluciones, membranas y espaciadores, no presentan resistencia ohmica.
- d) No hay difusión de electrolitos a través de las membranas.
- e) No hay cortocircuitos en el circuito eléctrico, ni a través de la pila de membranas.
- f) No hay transporte de agua a través de la membrana.

La expresión para el valor mínimo de la energía consumida en un proceso electrodialítico, que cumpliera las condiciones anteriores sería:

$$W_m = 2 \cdot R_o \cdot T \cdot (C_o - C') \left(\frac{\ln \alpha}{1 - \alpha} - \frac{\ln \beta}{1 - \beta} \right) \quad [63]$$

Siendo el valor real mucho mayor. En cualquiera de los sistemas de desalación actuales se obtiene fácilmente, una eficiencia de un 2 o 7 %, pudiendo mejorarse hasta un 10 % (68). Llegar a un rendimiento del 20 % es una meta posible, pero difícilmente alcanzable en la actualidad.

Estos bajos rendimientos son debidos en el proceso electro dialítico a las resistencias óhmicas de las membranas y de las disoluciones, y a que las eficacias de las membranas son **inferiores** a la unidad.

Para la determinación de la energía a consumir en un proceso electrodialítico, hay que tener en cuenta el circuito hidráulico y la forma de llevar a cabo la operación.

A continuación se indican las diferentes formas de montar el circuito, así como las expresiones correspondientes que permiten determinar el consumo energético en cada caso concreto (69). Estos métodos son los siguientes:

a) Proceso continuo.

Esta es la forma más fácil de montaje de la unidad. La disolución pasa una sola vez a través de la pila de membranas, de tal forma que si se requiere un grado de desalación elevado, serán precisas varias pilas de membranas en serie. Las ventajas de este método es la de poseer un número mínimo de válvulas, tubos, instrumental de control, así como, que es sumamente fácil conseguir un ajuste de las condiciones de trabajo de la unidad. Los inconvenientes son que una variación en las condiciones de entrada de la disolución a la pila (concentración, temperatura o caudal), requieren un ajuste inmediato de toda la unidad y que, un aumento de resistencia de una de las pilas puede dejar fuera de servicio toda la unidad.

Para el caso concreto de que la unidad trabaje en estas condiciones, el consumo energético vendrá dado por:

$$P = K. [U^2.C .(\alpha -1) (1+\alpha+\alpha^2+\alpha^3+ \dots +\alpha^{q-1})] \quad [64]$$

en que

$$K = \frac{F^2}{A_p} . \ln \alpha . \frac{R.C_d}{\xi^2} \quad [65]$$

b) Reciclado sin mezcla.

Este caso puede ser considerado, desde el punto de vista energético como un proceso continuo en que hay varias pilas en serie. El consumo energético será el mismo que en el caso anterior, excepto que se precisará sustituir el número de pilas de membranas por el número de reciclados de la disolución a través de la pila.

La principal ventaja de este método estriba en que su funcionamiento no depende de las pequeñas variaciones que se puedan producir en la unidad o en las disoluciones de alimentación, variando únicamente la cantidad de agua potable o desalada obtenida. En el caso de un incremento de la resistencia del sistema no se llega a la inutilización de éste.

Los inconvenientes de este método son la gran cantidad de válvulas y controles necesarios para el funcionamiento de la unidad y, la necesidad de tanques de reciclado. En este montaje las mem-

branas nunca están equilibradas ya que la intensidad aplicada a la pila y las concentraciones varían constantemente, con lo cual su rendimiento es difícil de determinar.

c) Reciclado con mezola.

Este sistema se puede considerar derivado del anterior, ya que a medida que se va extrayendo la disolución de la pila, se va almacenando en un tanque que es al mismo tiempo depósito de alimentación, con lo cual la concentración de entrada a la pila y la intensidad de corriente cambian constantemente, siendo preciso un amplio control instrumental para gobierno de la unidad. Tiene la ventaja de la posibilidad de estudio de las diferentes variables que intervienen en el proceso, incluyendo la variación de éstas con el tiempo.

En este caso, el consumo energético vendrá dado por:

$$P = \frac{K.(g+1)}{q} \cdot G^2 \cdot C_{pf} \cdot (\alpha - 1) (1 + \alpha + \alpha^2 + \dots + \alpha^{q-1}) \quad [66]$$

en que g es el número de reciclados necesarios para alcanzar el grado de desalación apetecido y q el número de pilas de membranas que se requerirían para conseguir el mismo efecto en un proceso de desalación continuo.

d) Alimentación y extracción.

Este método es una mezcla de los dos anteriores, ya que una parte de la disolución diluída se recicla mezclándose con nueva disolución y otra se extrae como agua ya desalada. Este método se emplea para pequeñas producciones y cuando la concentración de entrada varía ampliamente. Las ventajas de este método radican en la obtención en régimen continuo de agua desalada, a partir de aguas de cualquier grado de salinidad, encontrándose las membranas siempre en equilibrio, y en consecuencia, con un rendimiento de la unidad perfectamente controlado. Los inconvenientes más graves son un consumo energético elevado y la necesidad de que los instrumentos de control sean de gran sensibilidad. La ecuación para determinar el consumo energético es:

$$P = \frac{K}{q} \cdot m^2 \cdot C_{pf}^2 \cdot (\alpha - 1) \quad [67]$$

siendo,

$$m = \frac{C^1 - C_{pf}}{C_r - C_{pf}} \quad [68]$$

Además de los métodos indicados anteriormente existe una serie de variantes, según sea la forma de montaje de las células de cada pila entre sí, ya sea en serie o en paralelo. Incluso dentro de la misma pila puede ocurrir que esté formada por una serie de membranas en paralelo, formando una especie de paquete, que entre sí se colocan en serie.

Wilson (70), deduce una fórmula de tipo empírico, muy simple, para el cálculo del trabajo consumido en el proceso electro-dialítico,

$$W = W_m + \frac{F \cdot (C_0 - C^1) \cdot I \cdot \sum R}{\xi} \quad [69]$$

que es útil para unidades tipo piloto.

En esta Memoria el montaje de la pila se ha realizado en reciclado con mezcla, por las razones aducidas anteriormente.

3. APARATOS Y REACTIVOS

- Unidad electrodializadora, tal y como se describe en el capítulo primero.
- Conductímetro Philips, Mod. 9501/01.
- Dos avómetros, Mod. Universal 8-MK-III.
- Material y reactivos para análisis, ya reseñados anteriormente.
- Disolución de alimentación de los compartimientos electródicos: Na_2SO_4 0,15 N acidulado con ácido sulfúrico a pH 2-3.

- Disolución de alimentación a los compartimentos a concentrar: NaCl 0,15 N.
- Disoluciones de los compartimentos a diluir: En cada una de las operaciones se indica la concentración de la disolución a diluir.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Procedimiento

La puesta en marcha de la unidad y su funcionamiento han sido iguales a los empleados por Alonso-López (71).

4.2 Condiciones experimentales de la operación

- pH de la disolución de electrodos 2,2-2,9
- Concentración inicial de la disolución de electrodos 0,15N SO_4Na_2
- Concentración inicial de la disolución a concentrar 0,15N ClNa
- Temperatura 25 °C
- Volumen de disolución en cada circuito . 6 l.
- Constante de la célula de conductividad . 1/1,44

4.3 Resultados

4.3.1 Variación de la energía consumida en función del caudal.

Se ha variado el caudal desde 40 hasta 120 l/h. No sobrepasando este último valor por las altas presiones que alcanzaba el sistema, que podían romper las membranas u otras partes del circuito.

La intensidad de corriente inicial empleada, 1,00 A, es relativamente baja comparada con la densidad de corriente límite, pero ofrece la ventaja de que a esa intensidad el proceso es suficientemente lento para poder ser bien estudiado.

Se han medido conductividad, intensidad de corriente y voltaje cada 10 minutos, excepto en el caso del sulfato sódico en que la frecuencia ha sido de 5 minutos, por su menor concentración.

Se ha calculado la energía consumida por integración gráfica de la potencia y el tiempo de operación, tomándose como punto final de operación la concentración de 500 ppm.

En la Tabla 3, se indica la energía consumida en el proceso para dos disoluciones, una de cloruro sódico de 4800 ppm y otra de sulfato sódico de 2400 ppm, para caudales de 40, 60, 80, 100 y 120 l/h; siendo los valores representados en esa Tabla un valor medio de varias determinaciones. En la Fig. 7 se representa gráficamente la energía consumida en el proceso de desalación a diferentes caudales.

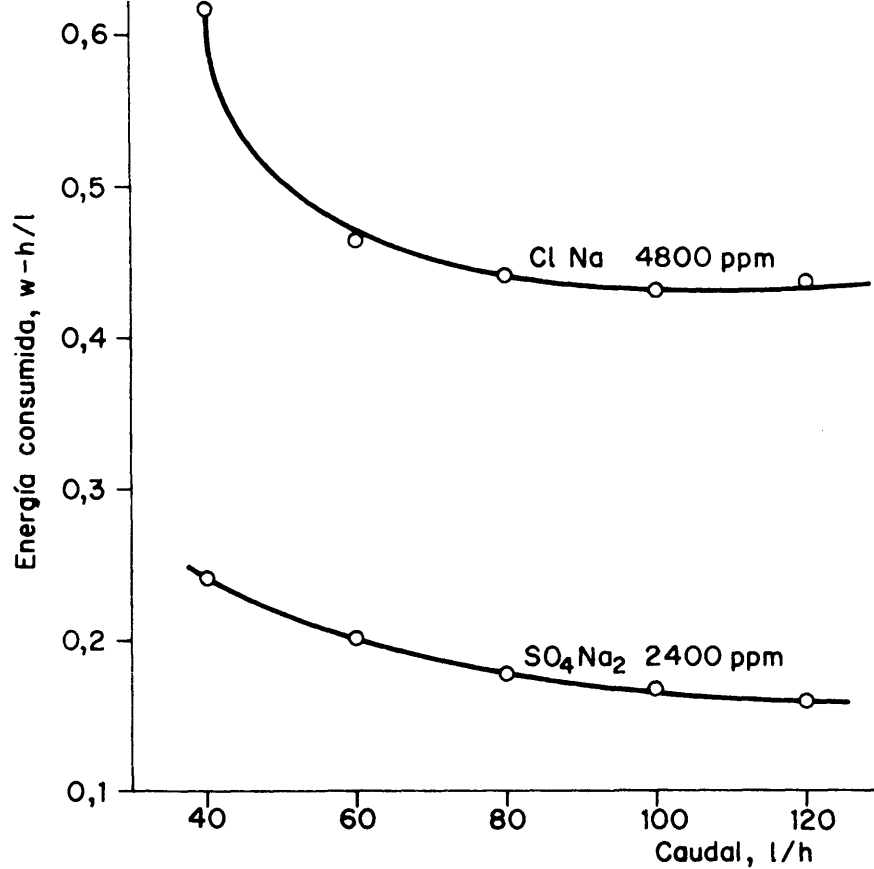


FIG.7.—ENERGIA CONSUMIDA EN EL PROCESO ELECTRODIALITICO A DIFERENTES CAUDALES.

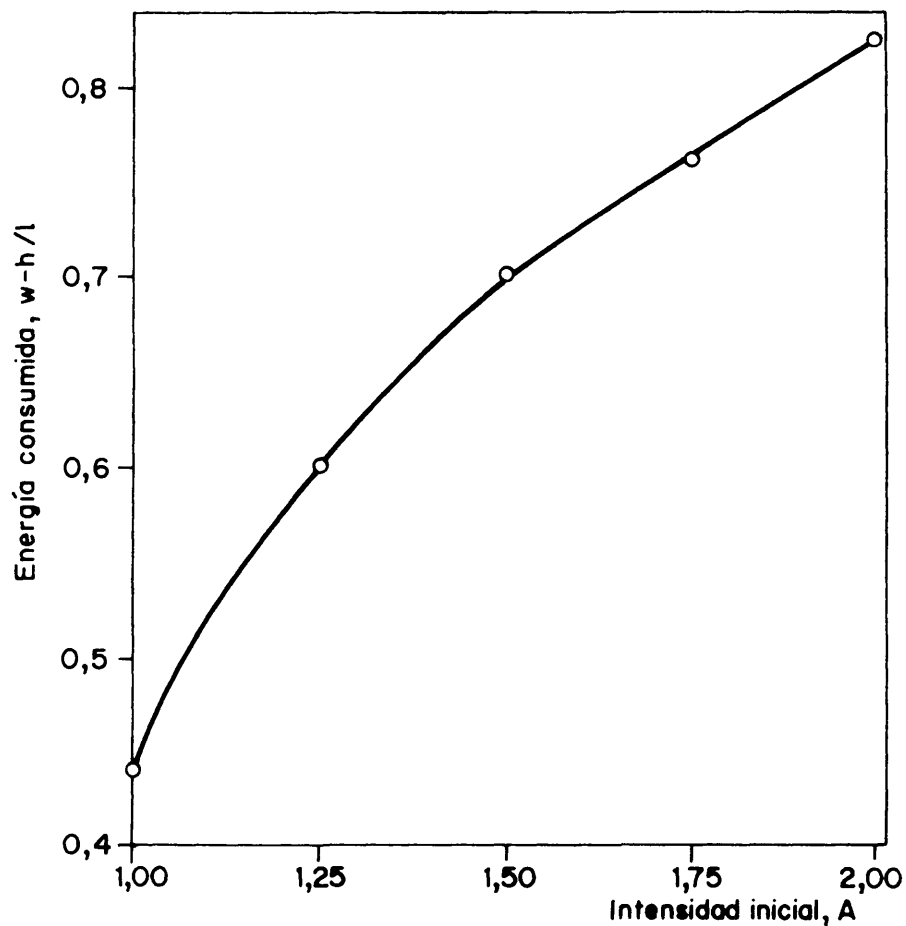


FIG.8.—ENERGIA CONSUMIDA EN EL PROCESO PARA DIFERENTES INTENSIDADES DE CORRIENTE INICIALES.

4.3.2 Energía consumida en el proceso y tiempo de operación en función de la intensidad de corriente inicial. Estos experimentos se han realizado a intensidades de corriente de 1,00; 1,25; 1,50; 1,75 y 2,00 A, para un caudal de 80 l/h y una temperatura de 25 °C. La toma de muestras para su análisis se efectuó de diez en diez minutos para las dos primeras experiencias y de cinco en cinco para las restantes, debido a la reducción del tiempo de operación cuando la intensidad de corriente aplicada es elevada. El no haber sobrepasado los dos amperios ha sido debido a que el tiempo de operación se reducía considerablemente con lo cual el proceso era difícilmente controlable.

En la Tabla 4 y en las Figs. 8 y 9 están indicados los valores del consumo energético para diferentes intensidades de corriente iniciales, así como el tiempo necesario para llevar a cabo el proceso de desalación hasta una concentración de 500 ppm.

4.3.3 Energía consumida en el proceso y tiempo de operación en función de la concentración inicial de la disolución a desalar.

Se llevaron a cabo experimentos con disoluciones sintéticas de cloruro sódico de concentraciones 5000, 4000, 3000, 2000 y 1000 ppm. En la Tabla 5 se indican los valores determinados de dicho consumo energético y del tiempo de operación. Su representación gráfica está dada en las Figs. 10 y 11 para diferentes concentraciones iniciales.

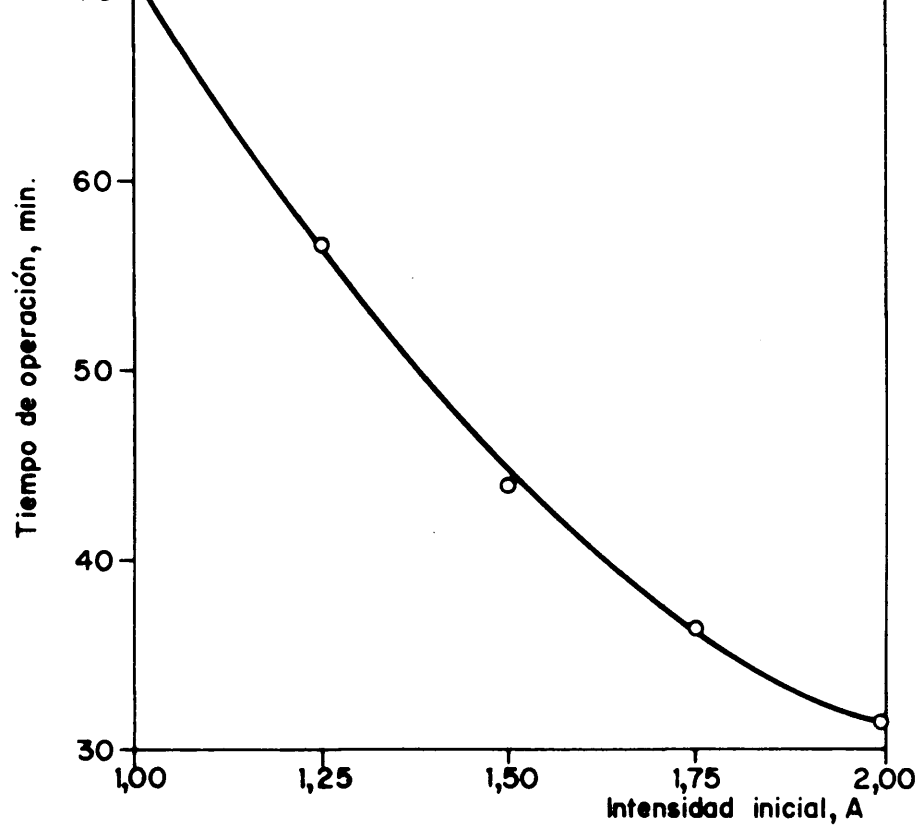


FIG.9.—TIEMPO DE OPERACION PARA DIFERENTES VALORES DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE.

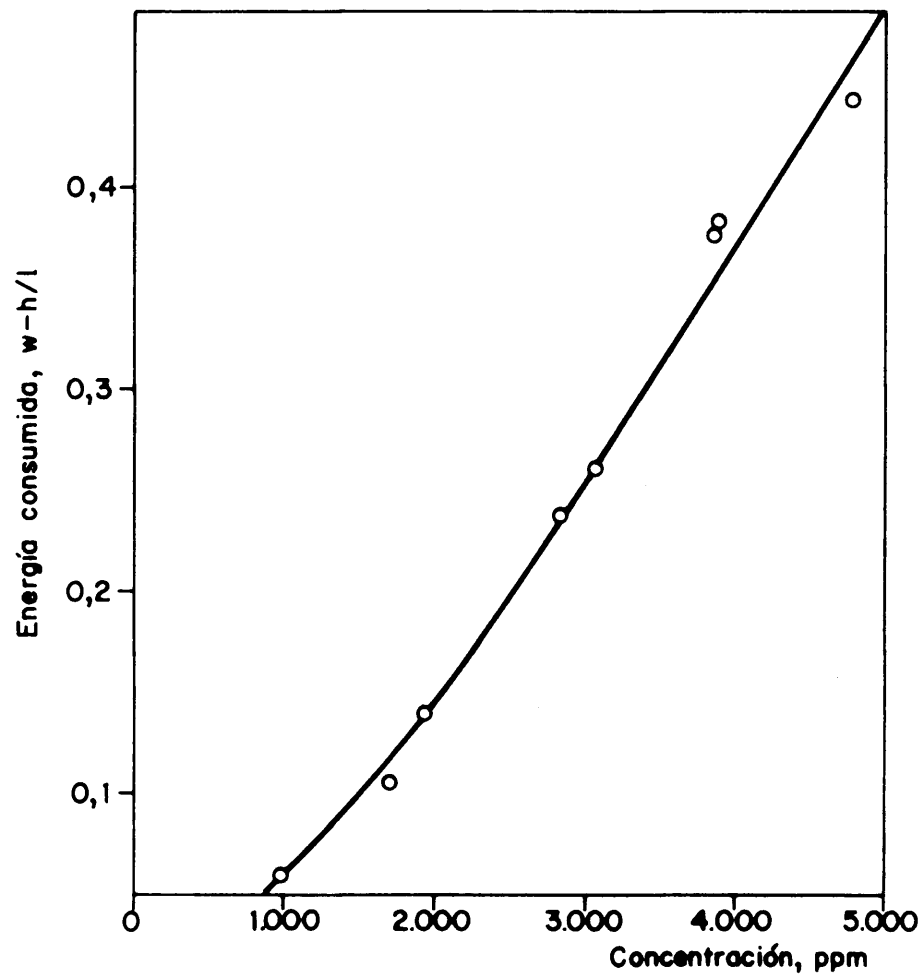


FIG.10.—ENERGIA CONSUMIDA EN EL PROCESO PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LA DISOLUCION A DESALAR.

Las condiciones de operación han sido: caudal 80 l/h, temperatura 25 °C, intensidad de corriente inicial 1,00 A. Las concentraciones de los circuitos de electrodos y del circuito a concentrar han sido 0,15 N de sulfato y cloruro sódico, respectivamente.

4.3.4 Intensidad de corriente, potencial y concentración salina del circuito de desalar, a lo largo del proceso electrodialítico.

Al llevar a cabo la operación en régimen de reciclado con mezola, tanto las condiciones eléctricas como las concentraciones de los diferentes circuitos están variando constantemente, lo que da lugar a que la pila de membranas no se encuentre en equilibrio en ningún momento.

Con los diferentes experimentos para diversos caudales, intensidades de corriente y concentraciones iniciales, se ha llevado a cabo el estudio de la variación de la intensidad de corriente, potencial y concentración iónica a lo largo de la pila.

En las Figs. 12 y 13 se ha representado la intensidad de corriente a lo largo del proceso, para diferentes valores de la intensidad de corriente inicial y para ~~indiferentes~~ concentraciones de partida, respectivamente, mientras que las Figs. 14 y 15 corresponden al potencial para los mismos experimentos.

Con el fin de observar la concentración iónica en el tanque de reciclado, se ha representado gráficamente como es esta va-

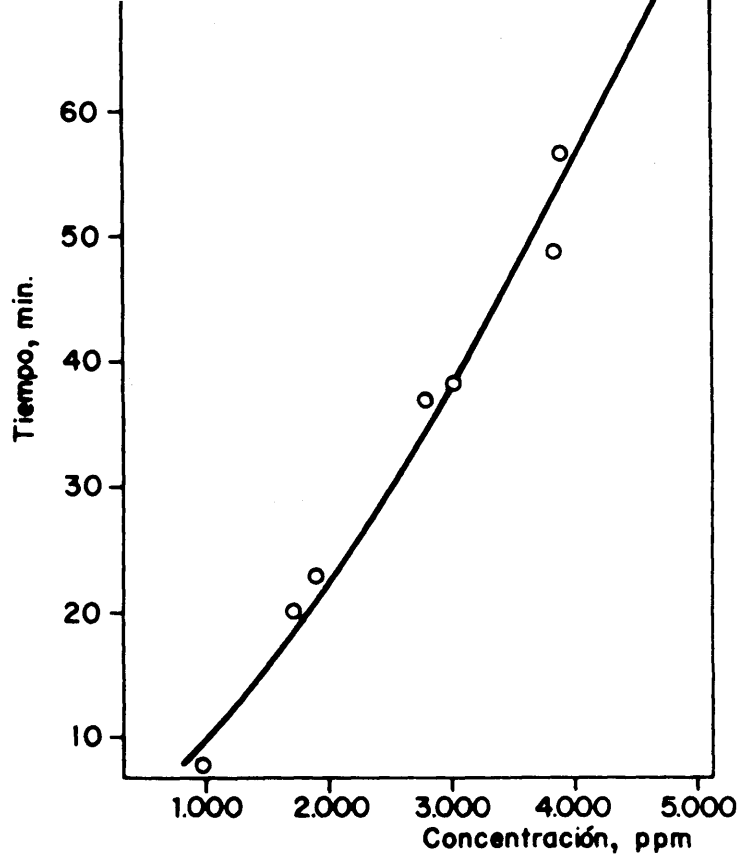


FIG. 11.— TIEMPO DE OPERACION PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE LA DISOLUCION A DESALAR.

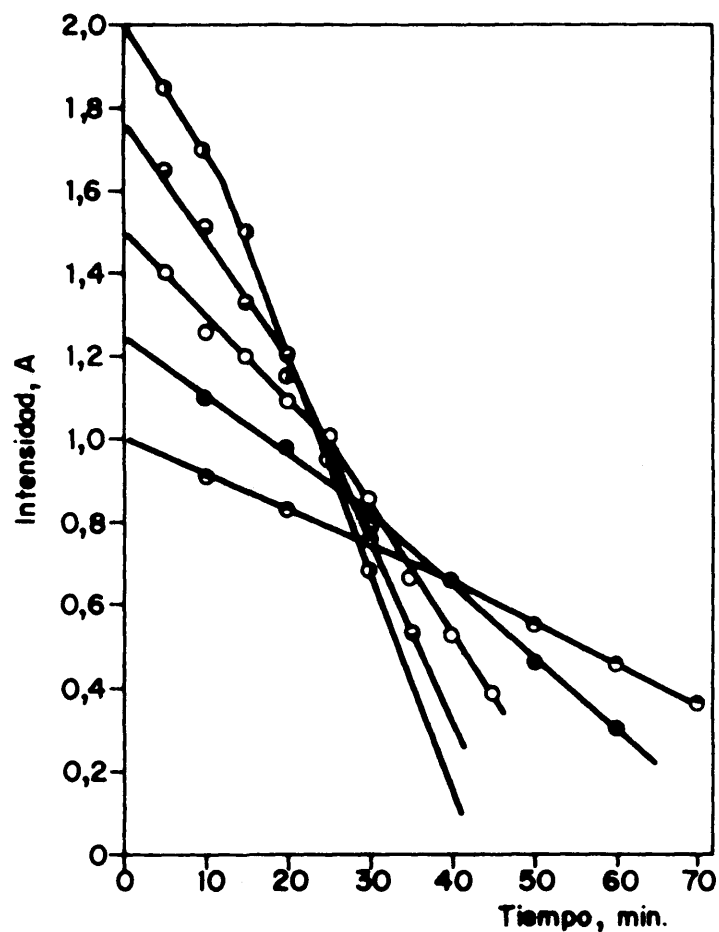


FIG. 12.— INTENSIDAD DE CORRIENTE A LO LARGO DE LA OPERACION PARA DIFERENTES INTENSIDADES DE CORRIENTE INICIALES.

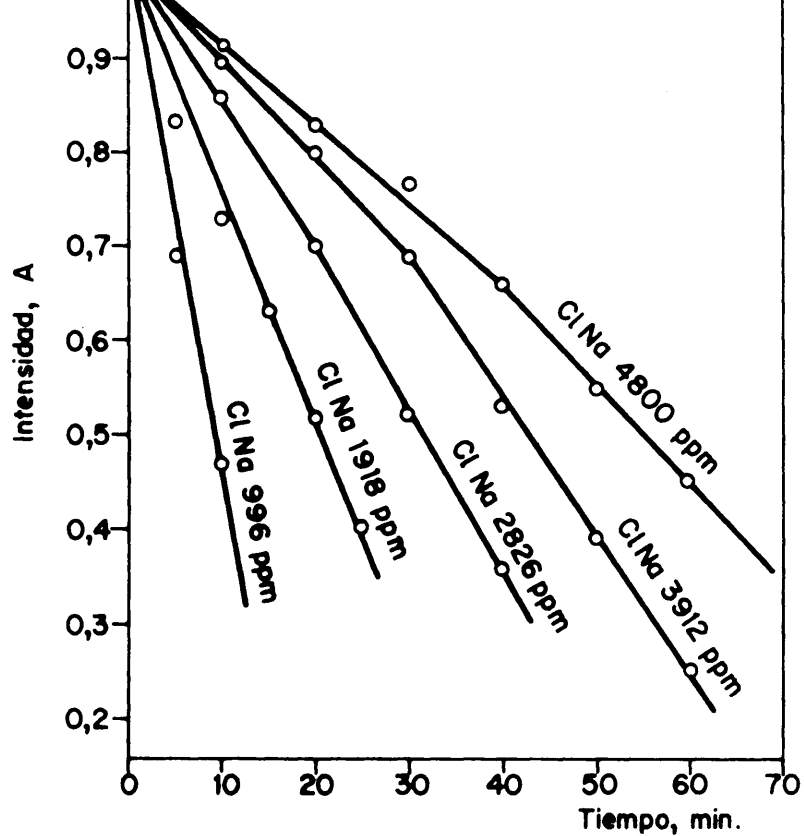


FIG.13.— INTENSIDAD DE CORRIENTE A LO LARGO DEL PROCESO PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE LA DISOLUCION A DESALAR.

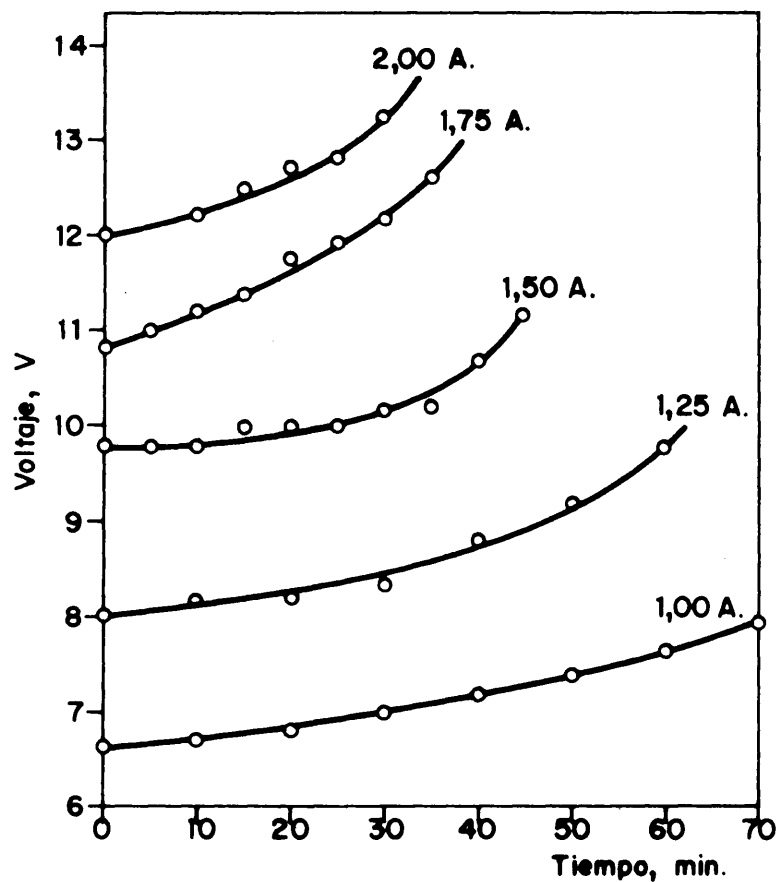


FIG.14.— VOLTAJE A LO LARGO DEL PROCESO PARA DIFERENTES INTENSIDADES INICIALES DE CORRIENTE.

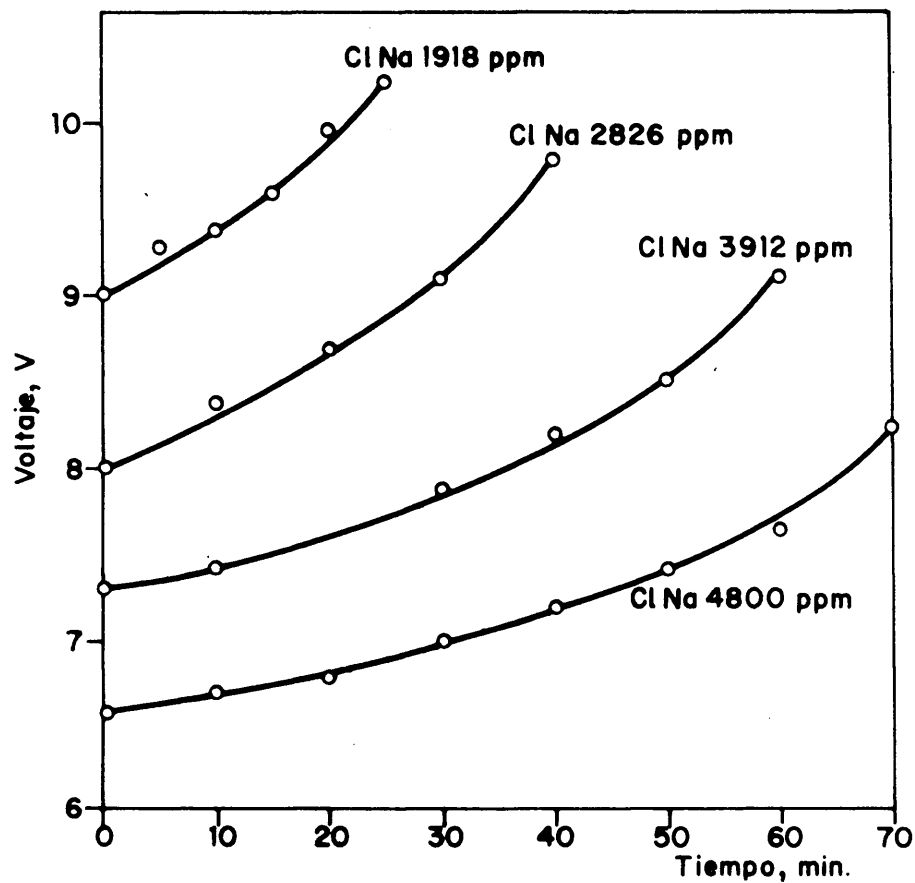


FIG.15.- VOLTAGE EN FUNCION DEL TIEMPO DE OPERACION PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE LA DISOLUCION A DESALAR.

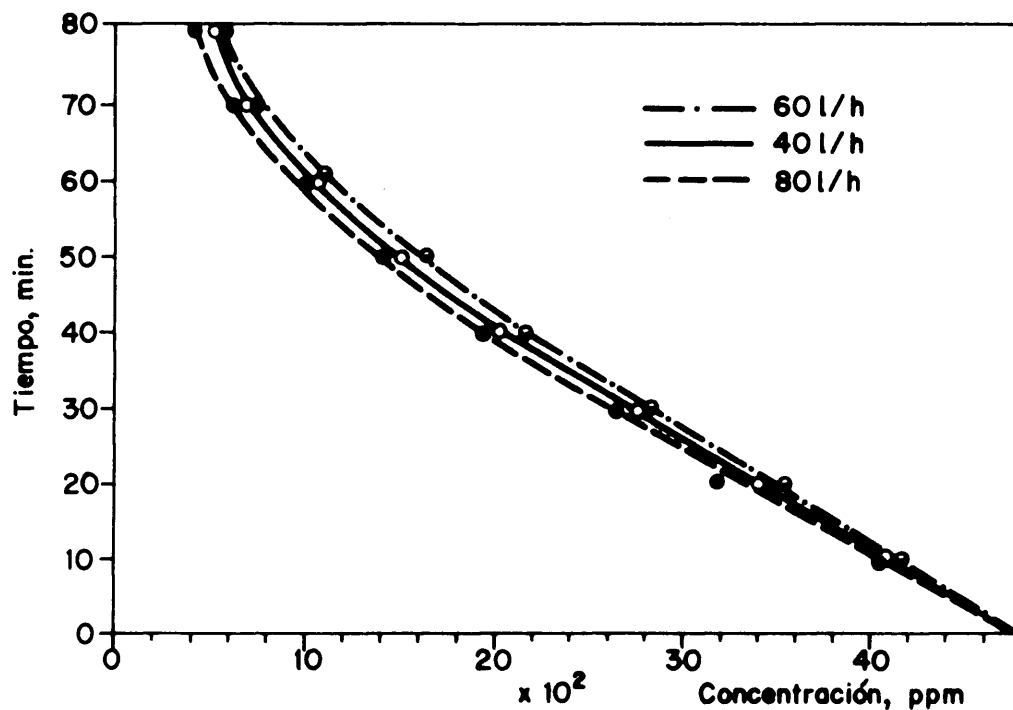


FIG.16.- CONCENTRACION A LO LARGO DEL PROCESO PARA DIFERENTES CAUDALES.

riación, para todos los experimentos llevados a cabo anteriormente. Las Figs. 16, 17 y 18 muestran dichas variaciones para aquellos procesos tratados a diferentes velocidades de flujo, concentración de la disolución a diluir e intensidades de corriente inicial respectivamente. En la figura correspondiente a diferentes velocidades de flujo, se incluyen únicamente las representaciones de 40, 60 y 80 l/h, ya que las correspondientes a 100 y 120 l/h son del mismo tipo que las anteriores y además prácticamente se **superponen** a **aquellas**.

5. POTENCIAL DE CONCENTRACION

5.1 Potencial de concentración de la pila de membranas

En el capítulo primero al tratar de la unidad rectificadora, que suministra corriente continua a la pila de membranas, se indicó que se trataba de un rectificador de doble onda, de selenio, sin filtro el cual da origen a una onda de tipo pulsante de frecuencia 100 ciclos/seg., como se indica en la Fig. 19. El no haber utilizado filtro es debido a que el empleo de una corriente de tipo pulsante permite trabajar a intensidades de corriente más elevadas por desplazamiento del punto de polarización y por disminución de la formación de precipitados (72).

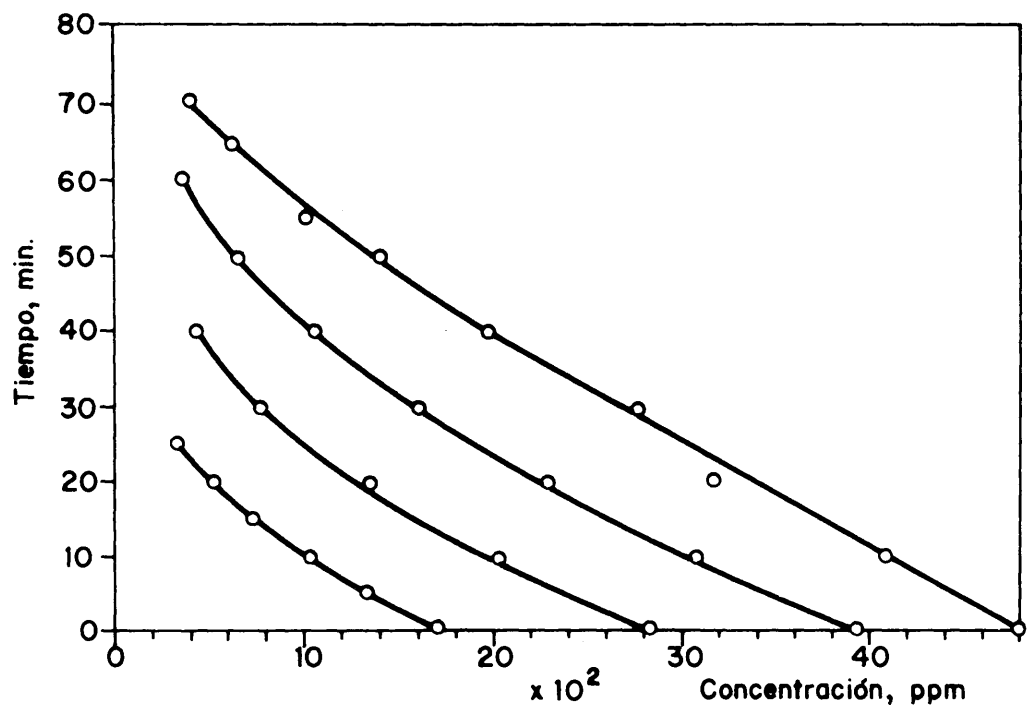


FIG. 17.—CONCENTRACION DURANTE EL PROCESO PARTIENDO DE DIFERENTES CONCENTRACIONES INICIALES DE LA DISOLUCION A DILUIR.

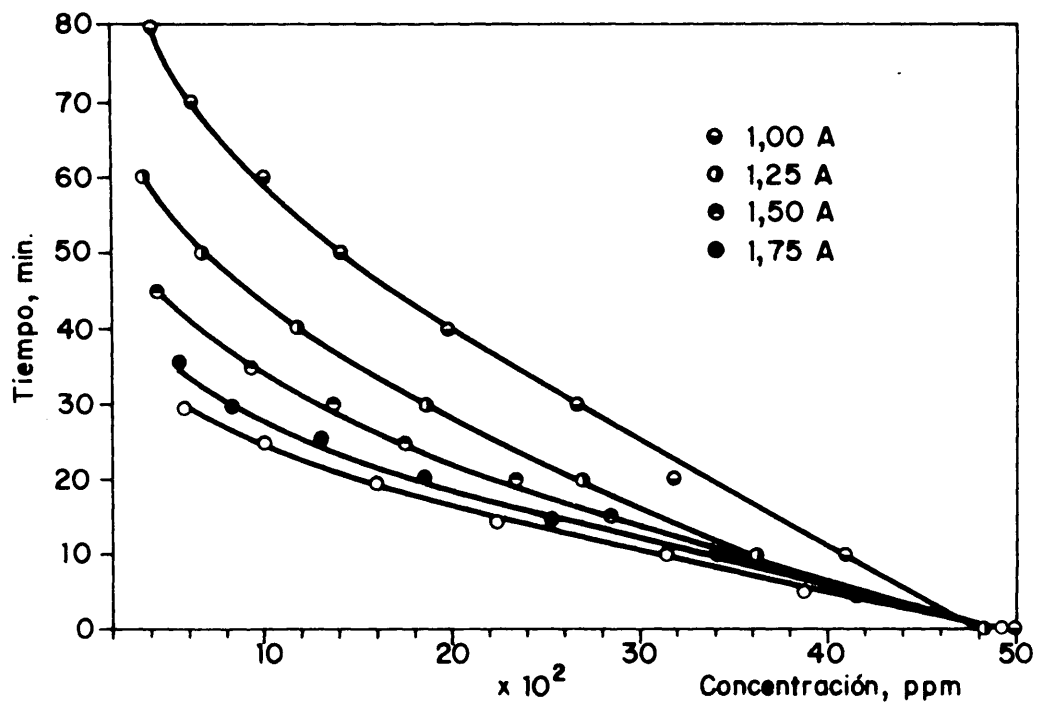


FIG. 18.—CONCENTRACION A LO LARGO DEL PROCESO PARTIENDO DE DIFERENTES INTENSIDADES INICIALES.

En la medida, tanto del potencial como de la intensidad de corriente, se ha utilizado dos Avómetros, siendo estos instrumentos utilizados normalmente para la determinación de ambas magnitudes en corrientes continuas lineales, aunque también pueden ser utilizados en la medida de corrientes pulsantes, como las obtenidas a partir del rectificador (73).

Al estudiar en este capítulo la variación del potencial encontrado experimentalmente a lo largo del proceso electrodialítico en la pila de membranas a lo largo de una serie de procesos diferentes, se llegó a que el potencial aumentaba durante la operación en todos los casos, y que este aumento era tanto mayor cuanto mayor era el tiempo de operación transcurrido, fenómeno por otra parte ilógico, ya que la unidad rectificadora produce un potencial constante. Para un mejor estudio de esta variación del potencial, se llevaron a cabo una serie de experiencias de desalación con disoluciones sintéticas de cloruro sódico, en unas concentraciones de 5000, 4000, 3000, 2000 y 1000 ppm, obteniendo los resultados expuestos a continuación.

5.2 Aparatos y reactivos

Como aparatos y reactivos se han utilizado los mismos ya indicados en este capítulo, salvo la utilización como instrumento de medida del potencial: un oscilógrafo —Tetronix, Mod. 515 A—.

5.3 Parte experimental

5.3.1 Procedimiento. Las condiciones en que se han llevado a cabo las operaciones han sido las indicadas en el apartado 4.1 y 4.2 de este mismo capítulo.

Al igual que en todas las operaciones llevadas a cabo en esta memoria, se ha dado por concluida la operación cuando la concentración del líquido a diluir alcanza las 500 ppm. Para la determinación de este punto final, se ha determinado constantemente la conductividad de las disoluciones a desalar, comparando estos valores con los de aquellas operaciones llevadas a cabo en las mismas condiciones de trabajo..

5.3.2 Resultados. La utilización del oscilógrafo conectado en paralelo al circuito de corriente continua para observar las variaciones de potencial, ha permitido descubrir la transformación de la onda suministrada por la fuente, Fig. 19, por otra de la forma mostrada en la Fig. 20. Esta forma de onda cortada por su base se mantiene constante a lo largo de todos y cada uno de los procesos, aunque experimente desplazamientos verticales al aumentar el voltaje a lo largo de la operación. También es constante la diferencia de potencial entre crestas y fondos de las mismas.

Los valores del potencial determinados en los puntos iniciales y finales de cada operación están indicados en la Tabla 6,

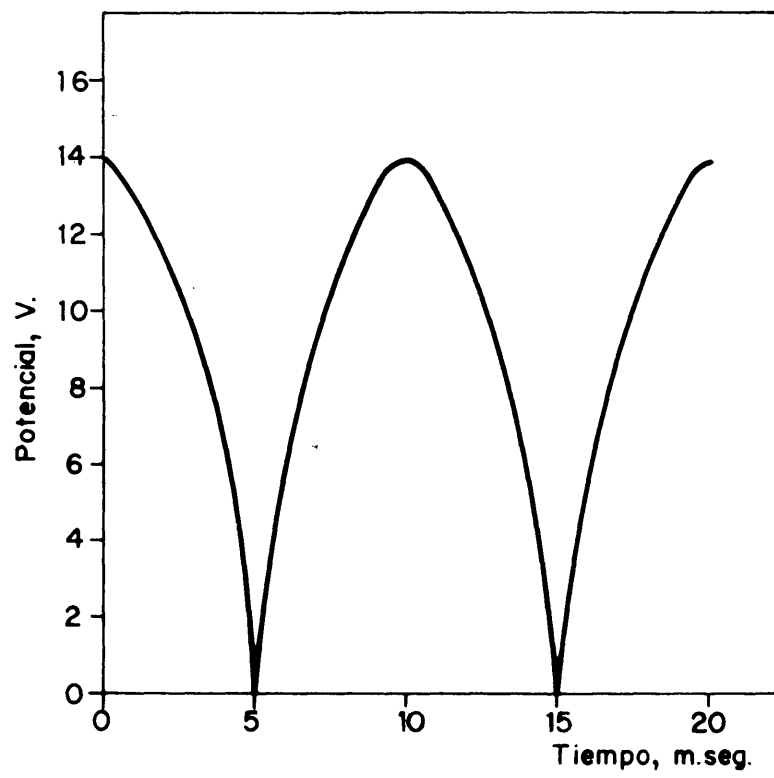


FIG.19.—ONDA PRODUCIDA POR EL RECTIFICADOR.

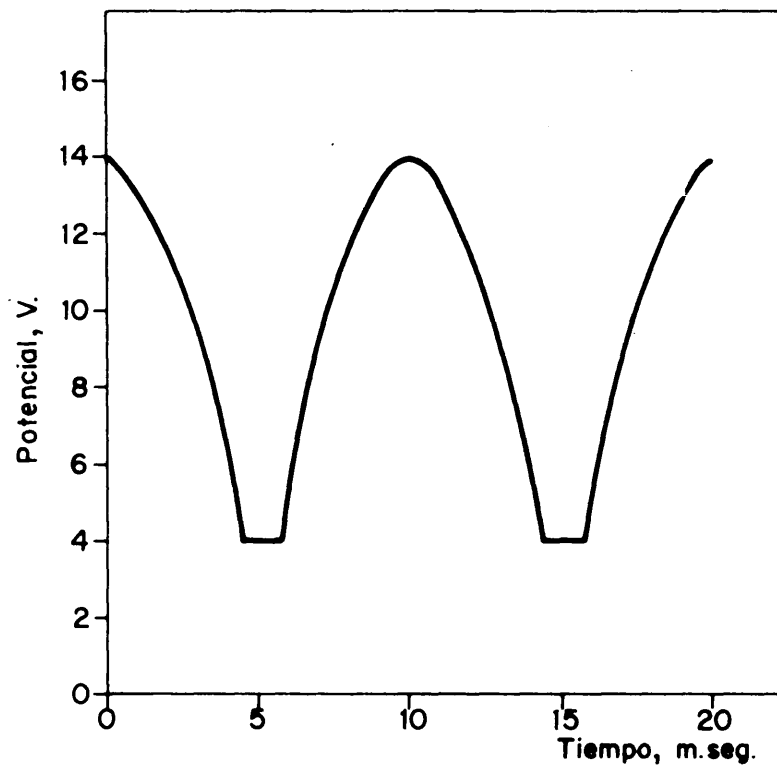


FIG.20.—ONDA AL ESTAR CONECTADA LA PILA DE MEMBRANAS AL RECTIFICADOR.

no habiendo introducido los valores intermedios, por haberse mantenido las mismas características que en los valores incluidos en dicha tabla.

Además se ha observado que si al final de una operación se corta el suministro de corriente continua a la pila, procedente del rectificador dejando en funcionamiento el resto de la unidad, aparece en la pantalla del oscilógrafo una línea horizontal que corresponde al potencial de fondo existente en ese momento. Esta línea recta se va desplazando hacia un valor cero a medida que las soluciones de la disolución más concentrada pasan a la más diluida por difusión.

6. DISCUSION

Como disolución de electrodos se utiliza una de sulfato sódico, siendo en todos los casos de la misma concentración $0,15\text{ N}$. La utilización de este tipo de disolución es con el fin de que los electrodos y fundamentalmente el ánodo no tengan problemas de corrosión, como ocurriría si se emplease una disolución de cloruros. El empleo de la misma disolución en el circuito a concentrar en todos los casos tratados, conduce a la obtención de resultados comparativos y concordantes. En este circuito la disolución ha sido de cloruro sódico, de una concentración $0,15\text{ N}$; siendo esta concentra-

ción más elevada en todos los casos que la del circuito a diluir, con lo cual su resistencia es menor y en consecuencia la del consumo energético.

Krishnaswamy (74) indica que el empleo de disoluciones de la misma concentración en ambos circuitos, evita las pérdidas de agua por ósmosis en el circuito a desalar y la difusión del electrolito a través de la membrana, solo es válida para un proceso de un solo paso por la pila de membranas, ya que si ambos circuitos trabajan en régimen de reciclado, al cabo de un cierto tiempo ya existe una diferencia de concentración entre ambos circuitos, con lo cual no se subsana el problema que se pretendía solucionar. Según Wilson (75), hay un valor óptimo de diferencia de concentración entre ambos circuitos.

En el estudio de la influencia del caudal en la energía consumida Tabla 3 ó Fig. 7, se observa un descenso muy pronunciado al pasar de 40 a 60 l/h empleando cloruro sódico; mientras que en el caso del sulfato, dicho incremento no es tan acusado. Ahora bien, hay que tener en cuenta que la concentración del cloruro es muy superior a la del sulfato.

A partir de un caudal de 80 l/h el consumo energético se mantiene prácticamente constante, tanto en la disolución de ión cloruro como de sulfato sódicos, teniendo en cuenta que se entiende por energía consumida la gastada única y exclusivamente por la pila de membranas, sin contabilizar el consumo por bombeo de las

disoluciones, mandos... etc., que lógicamente será mayor a medida que aumenta la velocidad de flujo.

La razón de esta disminución de energía consumida en el proceso al aumentar el caudal, viene dada por la disminución de espesor de la capa límite — δ —. Además, como se verá más adelante al tratar de la resistencia de la pila de membranas, la resistencia de la capa límite es sumamente grande, redundando de una forma importante en el consumo energético. Sin embargo, llega un momento en el cual por mucho que se aumente la velocidad de la disolución, la disminución del espesor de dicha capa límite ya no tiene lugar o bien es tan pequeño que no queda reflejado en el consumo energético. Este valor del caudal para el cual apenas si hay variación del espesor de la capa límite corresponde a una velocidad igual o superior a 80 l/h. Resultados semejantes fueron obtenidos por Gregor (76).

La variación del espesor de la capa límite se puede observar igualmente por medidas del potencial eléctrico, ya que para la misma intensidad de corriente, da valores mas bajos, aunque conviene tener en cuenta que las determinaciones del potencial son más imprecisas. Por otro lado hay que tener en cuenta que una mayor velocidad de flujo no presupone un menor tiempo de operación, ya que al pasar la disolución más rápidamente a través de la pila de membranas, el porcentaje desalado es menor (74).

La geometría del espaciador contribuirá a que la referida capa límite tenga un valor más o menos bajo en cada una de las condiciones operativas, es decir, que en las condiciones óptimas, cada tipo de espaciador dará un valor diferente de dicha capa límite.

Manteniendo el caudal constante se ha obtenido los consumos energéticos, expresados en la Tabla 4 para diferentes intensidades de corriente. El consumo energético aumenta a medida que aumenta la intensidad de corriente. La curva obtenida es mucho más pronunciada para los valores bajos que para altas intensidades de corriente en las que prácticamente se obtiene una recta (Fig. 8).

Hay que tener en cuenta, que la energía consumida por la pila, es utilizada por un lado en el mecanismo íntimo del proceso y por otro lado en vencer la resistencia ohmica de los diferentes elementos que componen dicha pila, tal como: espaciadores, membranas, capas límites, disoluciones, etc.

Teóricamente y dentro de los límites de la intensidad de corriente aplicados (entre 1 y 2 A.), el consumo energético del proceso íntimo de desalación, tiende a disminuir al aumentar la intensidad de corriente, ya que al aumentar la intensidad de corriente, aumenta el número de transporte.

Ahora bien, la mayor parte de la energía consumida por la pila es debida a su resistencia ohmica (77) y en consecuencia, por la ley de Joule, al aumentar la intensidad de corriente, el trabajo

ohmico producido (perdido en este caso) aumentará con el cuadrado de la intensidad aunque hay que tener en cuenta que el tiempo de operación se reduce considerablemente, de tal forma que al duplicar la intensidad de corriente, el tiempo se reduce a algo menos de la mitad, con lo cual la energía consumida será algo menos del doble.

Estos resultados coinciden con los de otros autores (78 y 79) al estudiar el consumo energético para diferentes intensidades de corriente iniciales, encontrando que hay proporcionalidad entre ambas magnitudes. Hay que tener en cuenta que de continuarse el incremento de la intensidad de corriente aplicada a la pila, se llegaría un momento en el cual se rebasaría el punto de polarización, lo cual supondría un incremento considerable en el valor de la energía consumida.

Como se puede apreciar en la Fig. 8, el consumo energético aumenta a medida que aumenta la intensidad de corriente inicial, lo cual es un fiel indicio de que la mayor parte de la energía consumida en el proceso de desalación se consume en vencer la resistencia ohmica de las membranas. Por otro lado, puede ocurrir que al trabajar a altas intensidades de corriente, hay un desprendimiento gaseoso bastante considerable sobre la superficie de los electrodos, por la electrolisis que sobre ellos tiene lugar, con lo que estos gases pueden bloquear momentáneamente parte de la superficie del electrodo, hasta que sean arrastrados por la disolución, lo que aumenta a su vez la resistencia de la pila.

Como la energía consumida en el proceso crece con la intensidad de corriente, parecería interesante llevarlo a cabo a bajas intensidades de corriente. Ahora bien, en la Fig. 9 se observa que al duplicar el valor de la intensidad de corriente el tiempo de operación se reduce a algo menos de la mitad, ya que la cantidad de electricidad se duplica y la eficacia de la unidad aumenta. Dado el elevado precio de las membranas, lo que obliga a obtener la máxima desalación por unidad de área de membrana, interesará trabajar a altas intensidades de corriente (80), por lo que será necesario un estudio económico en cada caso concreto para determinar el valor óptimo de la intensidad de corriente a aplicar. Este valor evidentemente habrá de ser siempre inferior al correspondiente del punto de polarización.

Como se puede observar en la Fig. 10 la energía consumida en el proceso electrodialítico se va haciendo menor a medida que disminuye la concentración en sales de la muestra inicial; ahora bien a medida que la muestra inicial va siendo cada vez más diluida, la energía consumida disminuye cada vez más lentamente, siendo ésta una de las razones por las cuales en el proceso electrodialítico no conviene rebajar por debajo de 500 ppm, ya que la resistencia de la pila aumenta mucho (81), lo cual lleva consigo un consumo ohmico de energía superior a cuando se trabaja a altas concentraciones (82). Por otra parte al trabajar con disoluciones iniciales más diluidas y mantener constante la concentración del líquido a concentrar, la diferencia de concentración entre los dos

circuitos aumenta. Ello significa un aumento de la difusión de iones del líquido más concentrado al menos concentrado, lo que tiene un sentido contrario al proceso electrodialítico, así como un mayor paso de agua del circuito más diluido al más concentrado.

El tiempo de operación sufre una variación del mismo tipo que la experimentada por la energía consumida, por las mismas razones. En la Fig. 11 se da la variación del tiempo de operación para una serie de disoluciones con diferentes concentraciones iniciales.

La mayor parte de los datos de la bibliografía están obtenidos con un solo paso de la disolución a través de la pila de membranas, es decir, en régimen continuo, e incluso utilizando el mismo líquido en los dos circuitos, con lo cual no existirá pérdida de agua ni difusión iónica entre ambos circuitos, por lo que los consumos energéticos son menores que los aquí determinados, resultando igualmente que la pendiente de la curva de energía frente a la concentración inicial, no es tan pronunciada para valores bajos.

Tanto la intensidad de corriente como el potencial aplicados a la pila, varían constantemente a lo largo del proceso. En las Figs. 12 y 13 están representadas las intensidades de corriente a lo largo de la operación, para diferentes intensidades de corriente iniciales y diferentes concentraciones de la disolución a desalar respectivamente, frente a los tiempos de operación

En la Fig. 12 puede observarse que las intensidades de corriente disminuyen a lo largo del proceso, así como que en todas

ellas hay un pequeño cambio de pendiente en un punto que se va desplazando hacia valores más altos de los tiempos de operación a medida que las intensidades de corriente van siendo menores e igualmente, se va haciendo más grande el ángulo de abertura a medida que se aproximan a la curva correspondiente a la de intensidad de 1 A, la cual está muy próxima a una recta única.

La disminución de la intensidad de corriente a lo largo del proceso está intimamente relacionado con el proceso de desalación, ya que a medida que el proceso avanza, hay un aumento continuo de la resistencia del sistema, y si se tiene en cuenta que la fuente de alimentación de corriente continua produce un potencial constante, habrá una disminución de la intensidad de corriente. Este aumento de la resistencia de la pila es producido por el circuito a desalar y su capas límites, y no se compensa por la disminución de resistencia en el circuito a concentrar por aumento de la concentración.

Ahora, como se acaba de indicar la fuente de corriente continua de alimentación a la pila está preparada para suministrar un potencial constante, sin embargo, se puede apreciar en las Figs. 13 y 14 que representan el potencial a lo largo de la operación, cómo dicha magnitud va aumentando de valor a lo largo del proceso, independientemente que la intensidad de corriente disminuya como se indicó en el Punto 5 a este capítulo.

La pendiente de la curva potencial-tiempo es tanto menor cuanto mayor es la concentración de la disolución a desalar, y tanto mayor cuanto mayor es la intensidad inicial. Por ello, la pendiente de la curva va siendo mayor a medida que avanza el proceso de desalación, lo que indica que el aumento de voltaje debe estar íntimamente relacionado con la diferencia de concentración entre los circuitos. Como medida de comprobación de este hecho, se realizó su estudio con el auxilio de un oscilógrafo, el cual mostró la transformación que tiene lugar en la onda suministrada por la fuente de corriente continua, Figs. 19 y 20. Se observó que al utilizar como concentración de la disolución a desalar, disoluciones cada vez más diluídas y manteniendo el fluido a concentrar constante, el potencial de fondo era cada vez más elevado, lo cual es un indicio de estar íntimamente relacionado con la diferencia de concentración de los dos circuitos de la pila, dando lugar a una pila de concentración. Porque, si en ambos circuitos había la misma disolución no existía dicho potencial, apareciendo éste al cabo de un cierto tiempo de operación, es decir, cuando ya se había creado una diferencia de concentración.

Para completar estos experimentos, se usó como líquido a concentrar uno de menor concentración que el líquido a desalar, encontrando en este caso que el valle de la onda se encontraba en un punto inferior a cero, valor que iba aumentando a medida que transcurría el tiempo de operación hasta la aparición del fondo cuando el valle sobrepasaba el potencial cero, es decir cuando la

concentración del líquido a diluir había llegado a ser menor que la del líquido a concentrar. Los resultados experimentales se presentan en la Tabla 6.

Por tanto, estas experiencias confirman que el potencial de fondo es debido a la aparición de una pila de concentración en la pila de membranas, al disponer de dos disoluciones de diferente concentración separadas por una membrana, y además de que este potencial es aditivo. Su influencia sobre el consumo energético de la unidad, se determinó encontrándose que su influencia era muy pequeña, ya que el valor máximo hallado ha sido de un 2 %. Cowan (82) dedujo también este valor del potencial de fondo, considerándolo despreciable.

La variación de la concentración en el tanque de reciclado a lo largo del proceso electrodialítico se puede observar en las representaciones gráficas de los diferentes valores determinados en las experiencias anteriormente indicadas —Figs. 16, 17 y 18—. En todas ellas se observa que las formas de las curvas son idénticas, de tal modo que en la primera parte del proceso el grado de desalación es mucho más elevado. Estos valores coinciden con el punto en que la intensidad de corriente en su representación ~~grá-~~fica frente al tiempo de operación cambian de dirección, ya que al pasar menos corriente eléctrica, lógicamente habrá menos ~~desalación~~. Además, al ser menor la concentración del líquido a desalar, la diferencia de concentración entre los circuitos es mayor, de tal

forma que el proceso de difusión aumenta, con lo cual si se pretendiese la obtención de un agua muy pura por el método de electrodialisis, el consumo energético sería muy elevado y el tiempo de operación sumamente largo.

CAPITULO V

CAPITULO V

SELECTIVIDAD DE LAS MEMBRANAS DE CAMBIO IONICO

1. INTRODUCCION

Se entiende por selectividad la mayor o menor facilidad de extracción de un determinado ión por una membrana.

Las membranas utilizadas en electrodialisis poseen capacidad de intercambio de aniones o cationes, según sean los grupos iónicos fijos presentes en la matriz de la membrana. Las membranas y las resinas, presentan siempre una mayor selectividad hacia unos tipos de iones que hacia otros aún dentro de los que poseen una misma carga, dando lugar a un cierto orden de preferencia.

2. FACTORES QUE AFECTAN A LA SELECTIVIDAD

Los factores que afectan la selectividad de una membrana son los siguientes:

a) Tipo de membranas.

Es debida a los diferentes grupos iónicos fijos y matrices empladas en su fabricación.

Como ya se indicó en su lugar las membranas de que está dotada la pila, se componen de grupos de bases de amonio cuaternario —aniónicas— y sulfónicos —catiónicas—; siendo su selectividad diferente de otras cuyos grupos fijos fuesen piridínicos y fenólicos.

La matriz puede estar formada por divinilbenceno-estireno (dentro de este grupo están las utilizadas en esta Memoria, Ionios Inc.), o bien poliestireno-divinilbenceno (tipo American Machine Foundry) dando lugar a diferentes grados de reticulación y tamaño de poro, que también pueden variar si se varía la concentración relativa del monómero que dará lugar a la red tridimensional de la matriz.

b) Carga y tamaño de los iones.

La disolución que se encuentra en contacto con las membranas en la pila está sometida a un campo eléctrico, de tal forma que los iones presentes en la disolución, tienden a emigrar al electrodo de signo contrario. Estas fuerzas de atracción sobre el ión serán tanto mayores cuanto mayor sea la carga del ión. Por otra parte las membranas tendrán una serie de grupos iónicos fijos con carga de signo contrario a la de los iones presentes, siendo

la fuerza electrostática de atracción, al igual que en el caso anterior, tanto mayor cuanto mayor sea la carga del ión. Según esto las membranas tendrán una mayor selectividad hacia los iones cuanto mayor sea su valencia. Ahora bien, los iones trivalentes y más marcadamente aún los tetraivalentes se unen fuertemente a los grupos iónicos fijos de la membrana que pueden llegar a arrancarlos. Además y debido a que dichos grupos iónicos fijos están distribuidos en la membrana en posiciones inmóviles, es difícil encontrar en la membrana cuatro grupos suficientemente próximos para que compensen la carga del ión tetraivalente, el cual al no compensar totalmente su carga, puede arrastrar tras de sí cierto número de iones de signo contrario, lo que representa una pérdida de selectividad de la membrana (83).

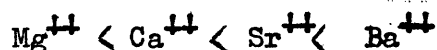
El tamaño de los iones tiene influencia sobre la selectividad, por existir un impedimento o dificultad de tipo estérico sobre todo en las membranas de un alto grado de reticulación.

Estas restricciones son menores en las membranas permselectivas que en las no selectivas o biológicas (84) ya que en aquellas el mecanismo se debe a adsorciones específicas de ciertos iones.

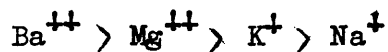
Dentro de los elementos con características iguales y de idéntica valencia, el tamaño del ión será el que dé el orden de preferencia. Así, para el caso de los elementos alcalinos (85) el orden es el siguiente:



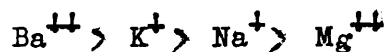
y de los alcalinotérreos



Para ambos grupos el orden es (86 y 87)



Aunque también se encuentra en la bibliografía la relación:



justificándose la presencia del ión magnesio en última posición por la naturaleza de las membranas en sí y por el gran volumen del ión magnesio hidratado.

o) Densidad de corriente límite.

La selectividad de las membranas depende mucho de la densidad de corriente límite aplicada a la pila. A medida que se aumenta la intensidad de corriente, los iones tienden a emigrar a la misma velocidad, llegando un momento en que no hay prácticamente ninguna diferencia entre los iones del mismo signo. Sin embargo, dentro de unos valores no excesivamente altos de densidad de corriente puede ocurrir un cambio en el orden de prelación entre diferentes iones (53). Así ocurre por ejemplo, entre los iones yoduro y bromuro al utilizar membranas de American Machine & Foundry y de Asahi Chemical Industry.

d) Efecto de la concentración.

Un factor que tiene gran importancia sobre la selectividad, es la concentración relativa de los iones presentes en la disolución de tal forma que, el presente en una mayor concentración puede llegar a ser el más selectivo, sólo por el mero hecho de ser el componente mayoritario.

Así, Sollner (88) utilizando mezclas de litio y potasio a diferentes concentraciones relativas, obtiene los valores siguientes:

<u>Relación de la concentración de entrada K/Li</u>	<u>Relación de desalación K/Li</u>
1/1	7,85/1
1/5	1,00/150
5/1	33,70/1,0

Como puede apreciarse, la membrana posee mayor selectividad hacia el ión potasio, pero cuando aumenta la concentración de litio, llega un momento en que se invierte el orden de prelación.

e) Influencia del pH.

El pH de la disolución no ejerce una variación de la selectividad igual sobre todos los iones, ya que su principal influencia radica en que ciertas sales a determinados valores del pH pueden no estar disociadas o tener diferentes grados de disociación, con lo cual no pueden ser extraídos de la disolución por un proceso electrodiálítico, o serlo sólo parcialmente.

Igual ocurre con las membranas, especialmente aquellas con grupos iónicos fijos débiles, que a ciertos valores de pH pueden no ser disociados o bien estarlo en una pequeña fracción, con lo cual pierden una gran parte de su selectividad (89).

Como las membranas comerciales de mayor uso están constituidas por grupos iónicos relativamente fuertes y las sales disueltas en aguas naturales son de tipo iónico y se encuentran disociadas, el pH no va a tener un efecto serio sobre la selectividad de las membranas en el proceso electrodialítico. Su única influencia será la posible formación de precipitados sobre las membranas con todos los inconvenientes que esto representa en el proceso.

3. METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA SELECTIVIDAD

La importancia de conocer la selectividad de una membrana radica en poder predecir a priori, cual será el comportamiento y la composición aproximada final de un agua natural en el proceso electrodialítico. Si se conoce el orden de selectividad de una serie de membranas de diferentes tipos, se podrá utilizar el más idóneo a las características del agua natural a tratar.

La expresión cuantitativa de la selectividad de una membrana, varía según el criterio que se emplee. Bergsma y Osborn (90 y

y 91), emplean la relación de los números de transporte de los iones en las membranas y en la disolución. Así para una membrana de tipo catiónico se tiene:

$$S = \frac{t_m^+ - t_s^+}{1 - t_s^+} \quad [70]$$

y para una membrana de tipo aniónico:

$$S = \frac{t_m^- - t_s^-}{1 - t_s^-} \quad [71]$$

En el supuesto de que se trate de una membrana ideal, tendría que ocurrir que:

$$t_m^+ = 1 \quad [72]$$

$$t_m^- = 1 \quad [73]$$

respectivamente, con lo cual [70 y 71] quedarían de la forma:

$$S = 1 \quad [74]$$

Si las membranas no son selectivas,

$$t_m^+ = t_s^+ \quad [75]$$

y

$$t_m^- = t_s^- \quad [76]$$

Sustituyendo estos valores en las ecuaciones [70 y 71] se obtendrá que el valor de la selectividad es

$$S = 0 \quad [77]$$

El criterio de expresar la selectividad por la relación entre los números de transporte del ión en disolución y en la membrana conduce a valores de la selectividad comprendidos entre 1,0 y 0.

Un segundo método de determinación de la selectividad de las membranas está basado en la medida del potencial (90). Aplicando la ecuación:

$$E_p = - \frac{R_0 \cdot T}{F} (t_m^+ - t_m^-) \cdot \ln \frac{a'}{a''} \quad [78]$$

en que a' y a'' son las actividades de un ión en las disoluciones a ambos lados de las membranas, si el transporte de agua a través de las membranas es nulo, la selectividad de la membrana se expresa

$$S = \frac{E_p - E_D}{E_t - E_D} \quad [79]$$

siendo

$$E_t = - \frac{R_0 \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a'}{a''} \quad [80]$$

Un tercer método consiste en la determinación experimental de los coeficientes de selectividad definidos por (53 y 92)

$$PF_B^A = \frac{\frac{\text{equiv. de A transferidos}}{\text{equiv. de A en alimentación}}}{\frac{\text{equiv. de B transferidos}}{\text{equiv. de B en alimentación}}} \quad [81]$$

De tal forma que si:

$PF_B^A > 1$ El ión A se transfiere preferentemente.

$PF_B^A = 1$ Ambos iones se transfieren por igual.

$PF_B^A < 1$ El ión B se transfiere preferentemente.

Este último método ha sido el empleado en este estudio, prefiriéndolo a los dos anteriores de determinación, porque dichos métodos determinan la selectividad en unas condiciones muy particulares de intensidad de corriente, voltaje y concentración de las disoluciones a concentrar y diluir que, como se vió en el capítulo anterior, varían a lo largo del proceso electrodialítico.

4. APARATOS Y REACTIVOS

- Unidad electrodializadora.
 - Conductímetro Philips, Mod. PW 9501.
 - Cronómetro.
 - pH-metro.
 - 2 Avómetros Universal, Mod. 8 MK 111.
 - Material e instrumentación necesaria para los análisis de fotometría de llama, turbidimetría y volumetría.
-
- Disolución de electrodos: Disolución de sulfato sódico 0,15 N, acidulada con ácido sulfúrico concentrado hasta un pH 2-3.
 - Disolución a concentrar: Disolución de cloruro sódico 0,15 N.
 - Disolución a diluir: Mezclas binarias de los cloruros de sodio, potasio, calcio y magnesio, así como de una mezcla de los cuatro cationes, con una concentración total del orden de 5000 ppm.

Las concentraciones de sulfato y cloruro sódico son de 5000 ppm.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Procedimiento

El método ha sido el mismo que el utilizado en la desalación de muestras sintéticas de cloruro sódico, reseñado en el capítulo anterior.

Las muestras fueron tomadas a intervalos de diez minutos y analizadas por espectrofotometría, turbidimetría y volumetría.

5.2 Condiciones iniciales de la operación

- Concentración inicial de la disolución a electrodos	SO_4Na_2 0,15 N
- Concentración inicial de la disolución a concentrar	ClNa 0,15 N
- Intensidad de corriente inicial	1,00 A
- Temperatura	25 °C
- Caudal	80 l/h
- Constante de la célula de conductividad	1/1,44

5.3 Resultados

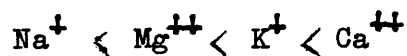
5.3.1 Mezclas de sodio, potasio, calcio y magnesio. En la Tabla 7 se exponen los factores de selectividad hallados, dándose el orden de selectividad medio en la Tabla 10.

En la Tabla 8, se indican en función del tiempo, las concentraciones de una mezcla cuaternaria de los cloruros de Na, K, Ca y Mg, representándose gráficamente en la Fig. 21, los tantos por ciento de ión desalado respecto a la concentración inicial.

5.3.2 Mezcla de sulfato y cloruro. En la Tabla 9 se indican en función del tiempo concentraciones de cloruros y sulfatos y los factores de selectividad que se obtienen a partir de una mezcla de cloruro y sulfato sódicos de concentración total próxima a las 5000 ppm. En la Fig. 22, se indica en tanto por ciento respecto a la concentración inicial, la concentración iónica frente al tiempo de operación.

6. DISCUSION

El estudio de la selectividad de las membranas ha conducido a determinar el orden de preferencia iónica de éstas. De la interpretación de los resultados experimentales expuestos en la Tabla 14 se llega a que el orden de la selectividad es para los cationes:



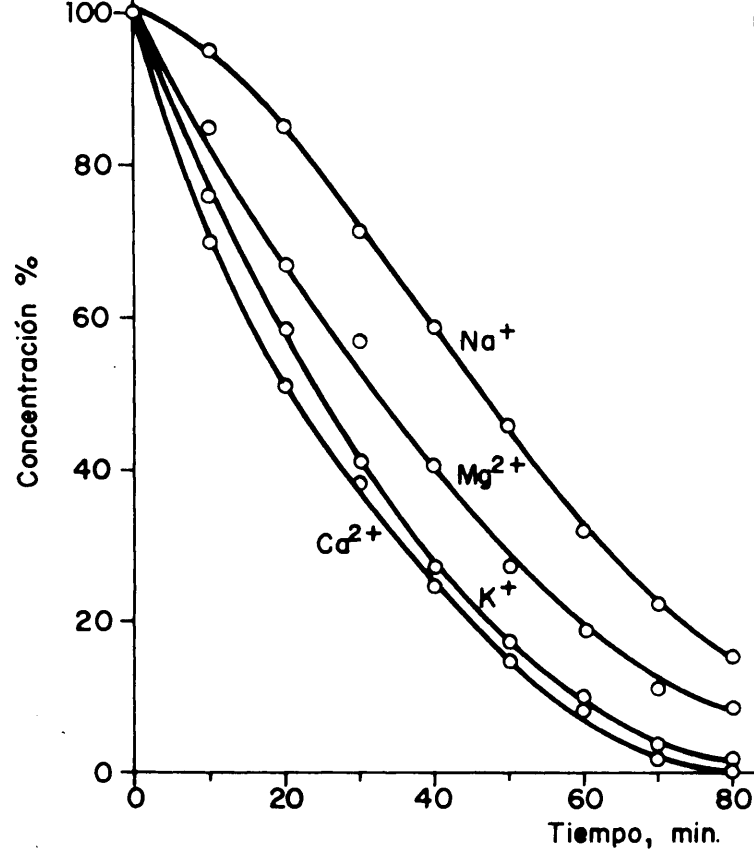


FIG. 21.—CONCENTRACION DE LOS IONES SODIO, POTASIO, CALCIO Y MAGNESIO A LO LARGO DE LA OPERACION.

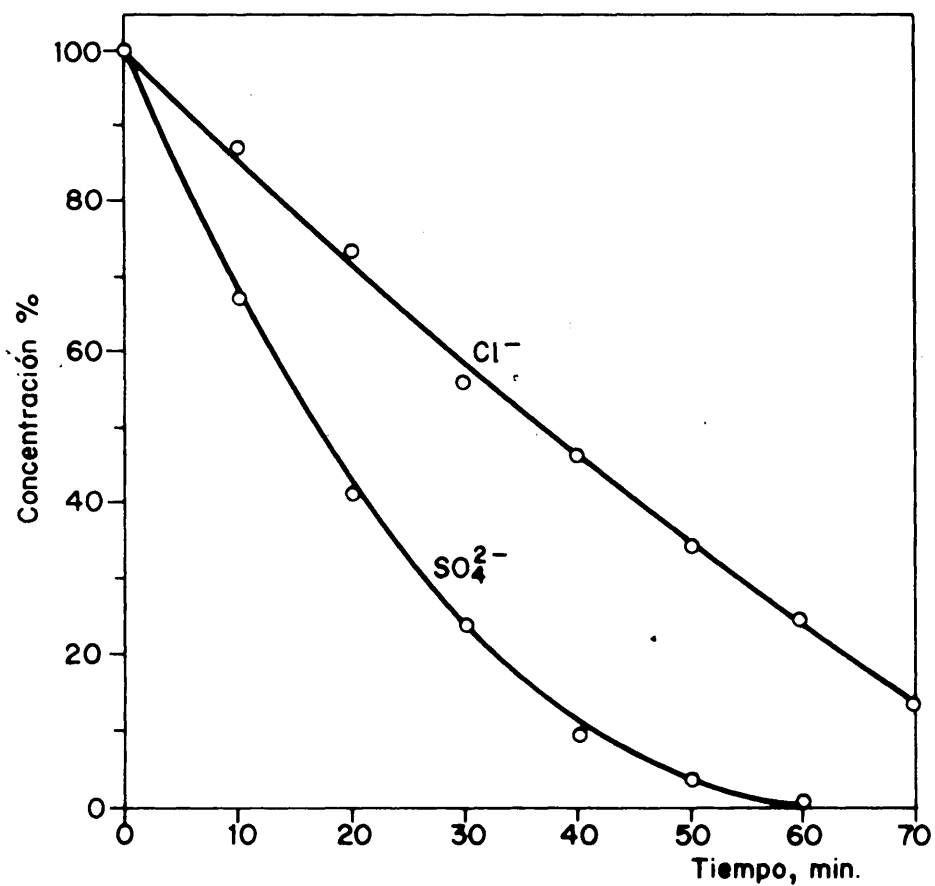


FIG. 22.—CONCENTRACION DE LOS IONES SULFATO Y CLORURO A LO LARGO DE LA OPERACION.

y para los aniones



Solo se han empleado estos iones porque son los únicos presentes en aguas naturales a concentraciones suficientemente apreciables. Por lo que respecta a carbonatos y bicarbonatos, interesa que el proceso electrodialítico séa realizado en medio ácido, con lo cual los carbonatos no existen en dicho medio y los bicarbonatos se encuentran en una concentración muy baja.

El ión sulfato es mucho más selectivo que el cloruro, véase la Tabla 9, en la cual vienen indicadas las concentraciones de ambos iones a lo largo del proceso. En dicha tabla se parten de unas concentraciones muy próximas, disminuyendo mucho más rápidamente la concentración del sulfato que la del cloruro de tal forma que en las últimas fracciones, no queda concentración apreciable de sulfato, mientras que aún queda una concentración relativamente alta de cloruros. Esto mismo se observa en la Fig. 22.

En las mezclas binarias de cationes, se observa claramente la mayor selectividad del calcio en todos los casos, así como la menor selectividad del sodio frente al resto de cationes. Por lo que respecta al potasio y magnesio encontramos que el potasio es más selectivo que el magnesio, fenómeno atribuible al gran tamaño del ión magnesio hidratado y a la gran compactibilidad de las membranas empleadas. En las experiencias realizadas con los cuatro

cationes se vuelve a presentar este mismo orden. Hay que tener en cuenta que normalmente las concentraciones de ión potasio en aguas naturales son bastante bajas, ya que este ión es absorbido por la arcilla para transformarse en Illita (93), siendo la concentración de este ión normalmente en las cuencas hidrográficas españolas inferior a cien partes por millón, (93). Al existir el potasio en bajas concentraciones, el orden de selectividad cambia de tal forma que el ión magnesio se hace más selectivo. Este hecho se ha comprobado experimentalmente.

Por último se puede deducir del orden de preferencia hallado, y teniendo en cuenta la cantidad de potasio presente en las muestras naturales, que empleando membranas Ionics, se conseguirá un ablandamiento del agua.

En las condiciones de trabajo en que se han llevado a cabo estas operaciones, no han aparecido indicios de que se hubiese producido precipitación alguna.

CAPITULO VI

CAPITULO VI

CONSTANTES FISICO-QUIMICAS DE LAS MEMBRANAS DE CAMBIO DE ION

INTRODUCCION

En este capítulo se estudia la evolución experimentada por las membranas de cambio iónico durante el tiempo que se ha operado con ellas en la unidad electrodializadora. Esto se lleva a cabo mediante la medida de las constantes físico-químicas siguientes: Capacidad de cambio iónico, resistencia y conductividad eléctrica, y número de transporte. Igualmente se ha controlado la formación de poros y grietas en dichas membranas.

Previamente a las medidas se han tenido que seleccionar los distintos métodos necesarios y realizar su puesta a punto correspondiente. En todos los métodos ha sido imprescindible la construcción de células con dimensiones apropiadas al tamaño de las membranas e introducir modificaciones, como ya se indicará en los apartados correspondientes.

La determinación de las características de las membranas, se ha realizado en tres ocasiones distintas: la primera de ellas con membranas totalmente nuevas, luego al cabo de un año y medio y por último, a los tres años.

A continuación se exponen los métodos correspondientes junto con los resultados hallados y su discusión.

1. CAPACIDAD DE CAMBIO IONICO

Viene definida por el número de grupos iónicos fijos que contiene una membrana por unidad de peso, volumen o superficie y son capaces de intercambiarse con otros iones. Esta capacidad de cambio se expresa en miliequivalentes por gramo, cm^2 ó cm^3 . En general, el número de miliequivalentes de una membrana está comprendido entre dos y cuatro por unidad de peso o volumen (94).

El método seguido para la determinación de la capacidad de cambio, es semejante al empleado para calcular esta misma característica en las resinas de cambio de ión (95, 96 y 97), con pequeñas modificaciones de adaptación. El fundamento de la medida para las membranas aniónicas es la mayor selectividad que tienen los grupos activos de este tipo de membranas por el ión nitrato. Así pues, si las membranas están en forma cloruro y se ponen en contacto con una disolución de ión nitrato, se produce un desplazamiento o sustitución completa del ión cloruro al cabo de un cierto tiempo. La valoración cuantitativa de este ión dará el valor de la capacidad de cambio. En el caso de las membranas catiónicas, éstas se ponen previamente en forma hidrógeno, desplazando posteriormente este ión

por medio del ión sodio. Normalmente para llevar a cabo esta operación, se coloca la membrana catiónica en forma hidrógeno en una disolución de hidróxido sódico de una concentración conocida y en exceso, valorándose después éste por retroceso.

Todas las determinaciones de la capacidad de cambio, se han realizado con las membranas completas y refiriendo su valor a gramos de membrana en estado húmedo, o bien, a su volumen o área, ya que su expresión por gramo de membrana seca presupone su secado, lo que lleva consigo posibles agrietamientos.

1.1 Aparatos y reactivos

- pH-metro, Beckman Zeromatic, Mod. 9602.
- Disolución de ácido clorhídrico 0,1 N.
- Disolución de nitrato sódico 1 N.
- Disolución de hidróxido sódico 1 N.
- Disolución de nitrato de plata 0,1 N.
- Disolución de cromato potásico al 5 %.

1.2 Parte experimental

1.2.1 Preparación previa de las membranas. Antes de proceder a la determinación de la capacidad de cambio, hay que tener la seguridad de que se encuentran totalmente en forma cloruro las aniónicas e hidrógeno las catiónicas, encontrándose generalmente, a causa de su mayor estabilidad, en las formas cloruro y sodio respectivamente.

La transformación se consigue colocando las membranas en una disolución de ácido clorhídrico 0,1 N, que se mantiene en agitación permanente durante cierto tiempo. Por medio del control de la concentración de iones cloruro y sodio en la disolución, se van detectando las variaciones que tienen lugar en las membranas, cambiándose la disolución cada tres horas que es el tiempo considerado necesario para alcanzar el equilibrio entre la membrana y la disolución. El punto final viene indicado cuando no exista variación alguna en la concentración de ión cloruro en un caso, y la ausencia de ión sodio en el otro.

1.2.2 Procedimiento (98).

a) Membranas aniónicas

Una vez que las membranas aniónicas estén totalmente en forma cloruro, se toma una de ellas, lavándola con agua desionizada e introduciéndola en una disolución de nitrato sódico 1,0 N, que se agita constantemente para facilitar la sustitución de los iones cloruro por los iones nitrato. Al cabo de cierto tiempo ~~—aproxima~~ damente tres horas—, se cambia la disolución por una nueva, valorando en la primera, la concentración de ión cloruro presente. ~~Es-~~ta operación se repite después de otras tres horas, valorando igual mente la disolución resultante.

El punto final será alcanzado cuando ya no exista en las diferentes disoluciones de nitrato sódico, trazas de ión cloruro.

La suma total de todas las concentraciones halladas en cada una de las disoluciones que se han empleado, dará el valor total, es decir, la cantidad de miliequivalentes que contenía la membrana objeto de la determinación. Se seca superficialmente la membrana con papel de filtro y se pesa; únicamente han sido necesarias dos disoluciones de nitrato sódico por membrana.

b) Membranas catiónicas

La membrana catiónica al igual que la aniónica se lava con agua desionizada y se introduce en un recipiente idéntico al anterior que contiene 100 ml de hidróxido sódico 0,1 N, agitando durante tres horas. Se valora a continuación el hidróxido sódico de la disolución y la diferencia entre el añadido y el encontrado dará el número de miliequivalentes gastado. Después se seca la membrana y se pesa, como en el caso anterior.

1.2.3 Resultados. En la Tabla XI se exponen los valores hallados de la capacidad de cambio de las membranas de la unidad, correspondientes a las tres etapas en que se han realizado y expresados en miliequivalentes por gramo de membrana húmedo, cm^2 y cm^3 . En dicha tabla, se indica sólo el valor medio resultante para cada tipo de membrana, porque comparados entre sí todas las medidas obtenidas su variación era muy pequeña, atribuible en la mayoría de los casos a error de medida, lo que demuestra que la degradación que han experimentado dichas membranas es muy uniforme.

La desviación típica de estas medidas es inferior a un 7 %.

2. RESISTENCIA, RESISTIVIDAD Y CONDUCTIVIDAD ELECTRICA

Este valor es de una gran importancia, ya que un aumento de la resistencia de las membranas que forman la pila, lleva consigo un incremento de energía consumida en el proceso. La variación de la resistencia puede ser positiva o negativa. El aumento de resistencia es debido normalmente a la formación de precipitados tanto en el interior de la membrana como sobre su superficie, así como por adsorción de coloides o materia orgánica que se encuentra frecuentemente en las aguas de origen natural. Como ejemplo típico señalamos el debido a la formación de precipitado o depósito de hierro sobre la superficie de las membranas (99). En cambio la disminución de la resistencia se debe al desprendimiento de grupos activos o a la formación de grietas y poros en las membranas, lo que lleva consigo un trasvase de líquidos un circuito a otro, representando una pérdida de rendimiento de la unidad.

En estado seco, las membranas son muy poco conductoras, pero cuando se encuentran en una disolución, muestran una conductividad notable. El mecanismo de conducción eléctrica en las membranas de cambio de ión, cuando estas se encuentran en una disolución es de tipo electrolítico (100), en el que los co-iones y contra-iones participan en el transporte eléctrico. En general, se aplican los mismos conceptos y leyes de las disoluciones de electrolitos en disolución libre, aunque con algunas modificaciones ya que ciertos iones se encuentran fijos en la membrana.

Según Biere y Pierre (101) los factores que influyen sobre el valor de la resistencia de las membranas son:

- Conductividad de la disolución en que se encuentran.
- Tipos de iones presentes.
- Disolvente utilizado.
- Corriente eléctrica utilizada en la determinación.
- Temperatura.

Por lo tanto es completamente necesario al dar valores de resistencia, especificar en qué condiciones se han llevado a cabo las determinaciones.

2.1 Métodos de determinación de la resistencia eléctrica

El método más fácil, sencillo y de una gran rapidez, consiste en la colocación de dos electrodos de platino-platinado sobre ambas caras de la membrana, después de haber equilibrado ésta con una disolución determinada y en estado húmedo, y medir la resistencia entre las dos láminas de platino (100). Ahora bien, a pesar de ser un método rápido y no destructivo, tiene poca aplicación ya que carece de reproducibilidad en los resultados obtenidos, entre otras razones por la facilidad de pérdida del platinado de los electrodos y fijarse éste de forma irreversible en la membrana. Otra fuente de error está provocada por las condiciones electrodo-solución y solución-membrana, que varían grandemente de una determinación a la siguiente.

Un segundo método consiste en la utilización de una célula, con la que se determina la resistencia eléctrica por dos medidas consecutivas, una con membrana intercalada y otra sin ella. El valor de la resistencia se determina por diferencia entre los dos valores encontrados. Este método, recomendado por la Office Saline Water (102), tiene el inconveniente de requerir células de tamaño reducido, lo que lleva consigo la rotura de la membrana al llevar a cabo la medida.

No obstante, se ha seguido este método, empleando una célula especialmente diseñada para esta medida, de tal forma que no es necesaria la mutilación de la membrana.

Según se ha indicado, el valor de la resistencia eléctrica de una membrana será:

$$R_{\text{memb.}} = R_{\text{memb. + solución}} - R_{\text{solución}} \quad [82]$$

y si se desea expresar este valor como resistividad eléctrica

$$\rho = (R_{\text{memb. + sol.}} - R_{\text{sol.}}) \cdot \frac{A_m}{e} \quad [83]$$

Una vez conocido el valor de la resistividad o resistencia eléctrica de una membrana, el cálculo de su conductividad es inmediato.

A continuación se expone el método seguido y los resultados obtenidos.

2.2 Aparatos y reactivos

- Célula de medida.
- Conductímetro Philips, Mod. PR 9501, 1000 c/s.
- Caja de resistencias eléctricas Philips, Mod. PR 9530.
- Bomba de dedos Sigmamotor, con regulador de flujo, tipo Zeromax, acoplado a un motor Mercadal de 1,8 C.V.
- Rotámetro con escala de 40 a 120 l/h.
- Ultra-Termostato Köppler, Tipo NB.
- Disolución de cloruro sódico de 5000 ppm, preparada con reactivo análisis.
- Erlenmeyer de dos litros.

2.3 Parte experimental

2.3.1 Procedimiento. Previamente se colocan las membranas en una disolución de 5000 ppm de ClNa durante una noche con lo que se tiene la seguridad de que se ha alcanzado el equilibrio.

En la Fig. 23 se indica el dispositivo de medida utilizado. La solución electrolítica empleada es siempre de la misma concentración que la usada para equilibrar las membranas. Una vez montada la célula y con el matraz lleno de la solución e introducido en el termostato, se pone en marcha éste y la bomba impulsora con lo que se establece un determinado caudal de disolución a través de la célula. Cuando se ha alcanzado la temperatura de operación —25 °C—, se procede a medir la resistencia eléctrica de la célu-

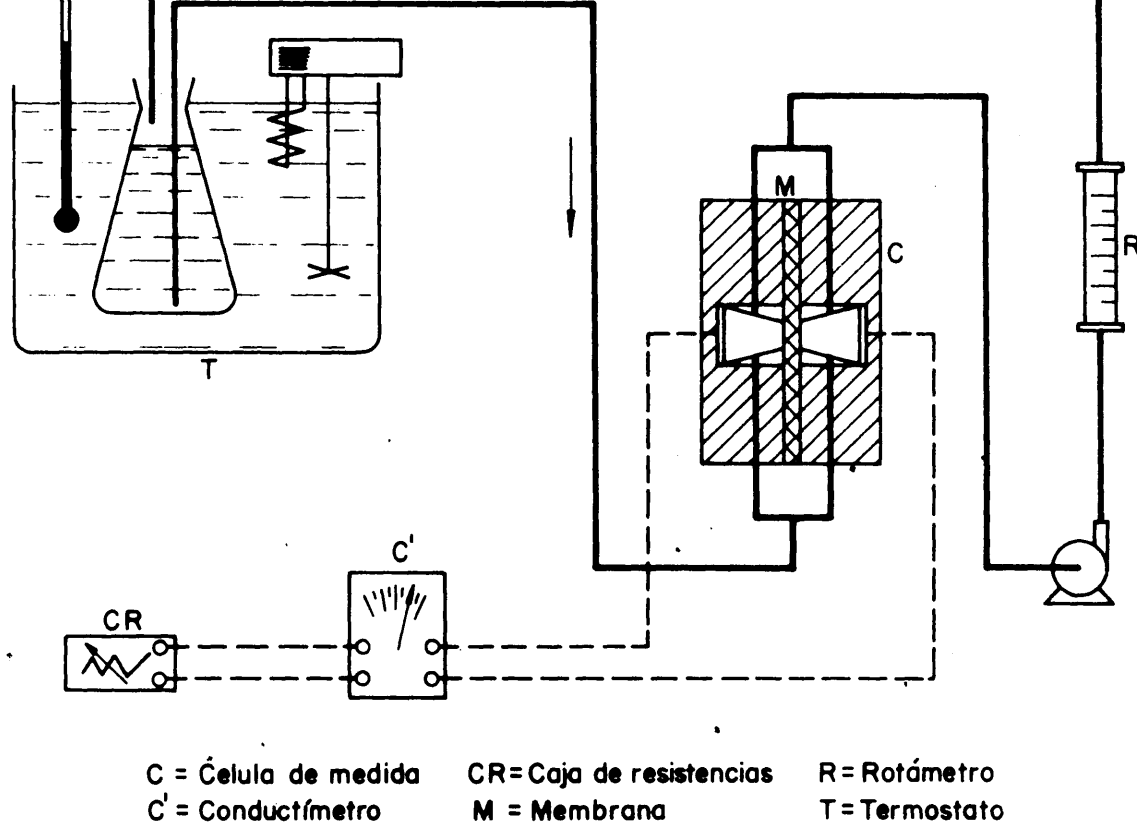


FIG.23.- ESQUEMA DEL CIRCUITO PARA LA MEDIDA DE LA RESISTENCIA DE MEMBRANAS.

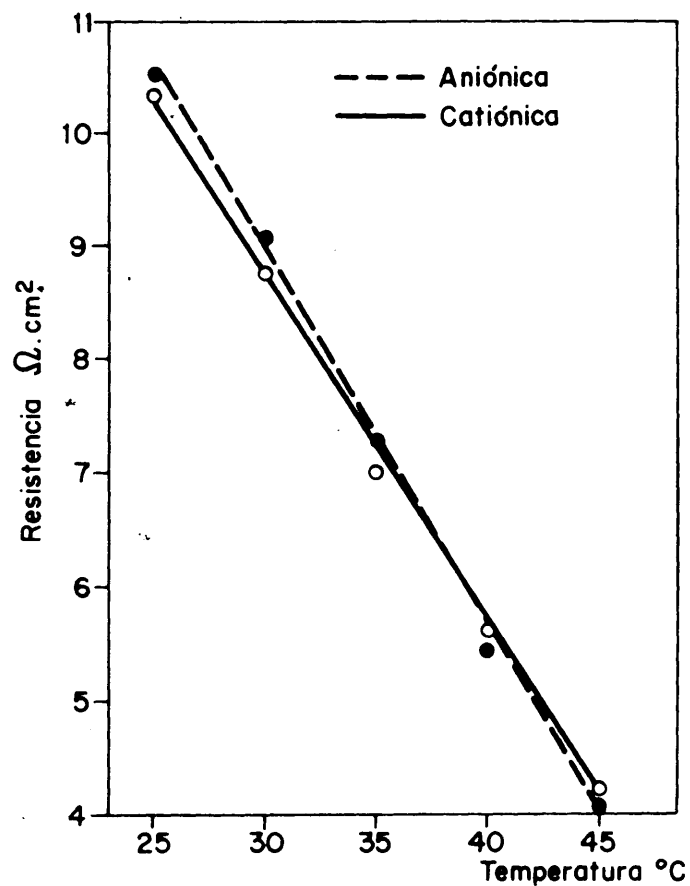


FIG.24.- VARIACION DE LA RESISTENCIA ELECTRICA DE LAS MEMBRANAS CON LA TEMPERATURA.

la con ayuda de un conductímetro. Como la resistencia de las membranas suele ser muy pequeña, es necesario llevar a cabo las medidas por comparación con una caja de resistencias, tal como se indica en dicha figura. El valor de la sensibilidad se seleccionó moviendo el mando "Titration" del conductímetro hasta un punto en que una variación de 1Ω introducida en la caja de resistencias produjera una desviación máxima de la aguja del conductímetro.

La lectura de la resistencia eléctrica tanto de la solución como de cada membrana, se repitió tres veces en intervalos de 5 minutos.

2.3.2 Resultados. Los valores de la medida de la resistencia eléctrica de las membranas, tanto aniónicas como cationicas, se presentan en la Tabla XI. Se incluyen igualmente en dicha tabla los resultados correspondientes a su conductividad y resistividad, determinados a partir del valor de la resistencia. Por comportamiento análogo al de la medida de su capacidad de cambio, cada uno de los valores expresados es la media del obtenido de las 20 membranas de cada tipo que componen la pila y corresponden todos ellos a la zona central de éstas.

La desviación típica en cada una de las series de determinaciones de la resistencia es de un 5 %.

2.4 Variación de la resistencia eléctrica de las membranas de cambio iónico con la temperatura

Es bien conocida la variación de la resistencia eléctrica de las soluciones electrolíticas con la temperatura y según se ha indicado ya, el comportamiento de las membranas de cambio iónico es muy semejante a ellas. Sin embargo, es interesante conocer exactamente como es esta variación en los dos tipos de membranas en estudio teniendo en cuenta su distinta composición química.

Para averiguar este punto, no es necesario operar con todas las membranas sino tomar una de cada tipo y proceder exactamente como se ha referido, con la única variación de la temperatura de la solución. Esta se ha ido modificando de cinco en cinco grados centígrados, a partir de 25 y hasta el valor de 45 °C.

Los resultados obtenidos de las medidas se exponen en la Tabla XII. Si se representan gráficamente éstos (Fig. 24), se observa que las dos rectas pueden considerarse prácticamente una sola, por lo que se deduce que el comportamiento de ambos tipos de membranas en función de la temperatura es idéntico.

La disminución de la resistencia eléctrica en las membranas de cambio de ión es de un 3 %, por grado centígrado que aumenta la temperatura.

3. NUMERO DE TRANSPORTE

El número de transporte o de transferencia indica el número de moles de un determinado ión que pasan a través de una membrana por cada Faraday de corriente que atraviesa la célula de medida. Como se puede deducir de esta definición, el número de transporte es una forma de expresar la efectividad de una membrana. También es frecuente utilizar con el mismo objeto el término "permselectividad", que es igual a:

$$P = \frac{t_m^+ - t_s^+}{1 - t_s^+} \quad ; \quad P = \frac{t_m^- - t_s^-}{1 - t_s^-} \quad [84]$$

según corresponda a una membrana catiónica o aniónica, respectivamente.

El valor máximo que puede alcanzar el número de transporte es la unidad. El hecho de que este número sea normalmente inferior a uno, se debe al número de moléculas de agua de solvatación que son transportadas y no contabilizadas, así como a algunos iones de carga opuesta que son obligados a emigrar en el mismo sentido. Además, si la intensidad de corriente aplicada es muy elevada pueden llegar a transportarse iones hidroxilos y protones formados por la disociación del agua, que, al igual que los anteriores, tampoco son contabilizados.

3.1 Métodos de medida del número de transporte

Se clasifican en dos grupos: 1) Aquellos cuyo fundamento es la medida de la fuerza electromotriz de una pila de concentración al interponer una membrana entre dos disoluciones de diferentes concentraciones y los 2) denominados directos por estar basados en la eficacia electrodiálítica de la membrana en determinadas condiciones.

3.1.1 Método basado en la medida de la F.E.M. Osborn y Wilson (103), entre otros, han determinado los números de transporte midiendo los potenciales de membrana y aplicando la ecuación de Nernst modificada. Este procedimiento, bastante simple, es un método indirecto y por lo tanto se aparta del proceso que tiene lugar en la pila de membranas durante la operación electrodiálítica. La pila para dicha medida, en este caso está formada por:

$\text{Ag/ClAg/ClNa acuoso } (a_1)/\text{membrana a medir/ClNa } (a_2)/\text{ClAg/Ag}$

Siendo, $a_1 > a_2$

O bien, utilizando electrodos de calomelanos saturados (ECS):

$\text{ECS/ClK acuoso } (a_1)/\text{membrana a medir/ClK acuoso } (a_2)\text{ECS.}$

Estas dos pilas presentan algunos inconvenientes como son, en la primera, la dificultad de preparar electrodos de plata-cloruro de plata adecuados, pues por lo general su reproducibilidad no suele ser buena. Los segundos presentan una gran resistencia, por

lo que es necesario el empleo de un potenciómetro con una gran resistencia de entrada.

Algunos autores prefieren que la disolución del electrolito sea de cloruro potásico en lugar de cloruro sódico, por haberse observado un comportamiento mucho más regular en las medidas.

3.1.2 Método directo. Si se considera la misión a desempeñar por las membranas, es más lógico determinar el número de transporte en condiciones experimentales lo más parecidas posibles a las de su trabajo normal en la pila, por la sencilla razón de que el valor hallado se aproximará más al real que el obtenido por métodos indirectos.

Entre los métodos descritos en la bibliografía se ha seleccionado el propuesto por Kressman y Tye (104) quienes determinan los números de transporte con una célula de cinco compartimentos especialmente diseñada para este tipo de determinaciones. A través de esta célula hay un paso de corriente y concentraciones diferentes en los distintos compartimentos de forma parecida a lo que tiene lugar en una pila de membranas a lo largo de un proceso electro-dialítico.

Una variante de éste método es el empleado por Meares y Sutton (105), los cuales emplean disoluciones con iones marcados isotópicamente. A continuación se expone el método de medida seguido y los resultados hallados.

3.2 Aparatos y reactivos

- Dispositivo de estabilización de corriente continua, 100 volts. (construido en el Laboratorio de Electrónica de la División de Química).
- Célula de medida de los números de transporte (106).
- Avómetro Universal, Mod. 8MK 111.
- Reostato de 425 Ω y 800 mA.
- Resina de cambio de ión Zeo-Karb (en forma sódica) y Permutit De-Acidite FF (en forma cloruro).
- Integrador de corriente Tacussel, Tipo IG 410.000.
- Material, aparatos y reactivos necesarios para los diferentes análisis.
- Disolución de cloruro sódico 0,1 N.
- Disolución de cloruro sódico 1,0 N.
- Suspensión acuosa de resina catiónica Zeo-Karb 225 y de resina aniónica Permutit De-Acidite FF, en la proporción de 2:1- (2 g resina/1 g agua).

3.3 Parte experimental

3.3.1 Preparación previa de las membranas. Las membranas en las que se va a determinar su número de transporte, deben estar sumergidas en agua desionizada durante un tiempo no menor de veinticuatro horas para su hinchamiento. A continuación se colocan en una disolución de cloruro sódico 0,1 N, o bien de 1,0 N, por espacio de dos o tres horas. Al final de este tiempo se cambia esta disolución por otra nueva y así hasta tres veces con el fin de conseguir el equilibrio en las membranas.

3.3.2 Procedimiento (107). Se toman dos membranas aniónicas y dos catiónicas colocándose en la célula, cuyo esquema se presenta en la Fig. 25, de modo que las dos primeras se sitúan junto al polo positivo y a las otras dos en el negativo.

En el compartimento central (H), se adiciona un volumen conocido de una disolución de cloruro sódico 0,1 N. Los compartimentos (B) y (D) se llenan con un volumen aproximado al anterior de ClNa 1,0 y en los (C) y (A) con una solución 0,1 N de la misma sal, con lo que la distribución de las concentraciones salinas de la célula es semejante a la de la pila.

A continuación se conecta la célula al circuito de medida (esquema en la Fig. 26) en el que se ha puesto previamente a 0 el integrador de corriente, se conecta la fuente de corriente continua estabilizada a la toma correspondiente y se selecciona, mediante el reostato, la resistencia que produzca la densidad de corriente a que se desee realizar la determinación. Al cabo de un tiempo de pasar corriente se da por terminada la operación desconectando uno de los terminales, se extrae la solución del compartimento central (H) de la célula y se valora la concentración de esta disolución. Por diferencia con la concentración inicial se halla el número de iones que han emigrado durante el tiempo que pasó corriente eléctrica por la célula. Conocido este valor y la cantidad de corriente pasada,

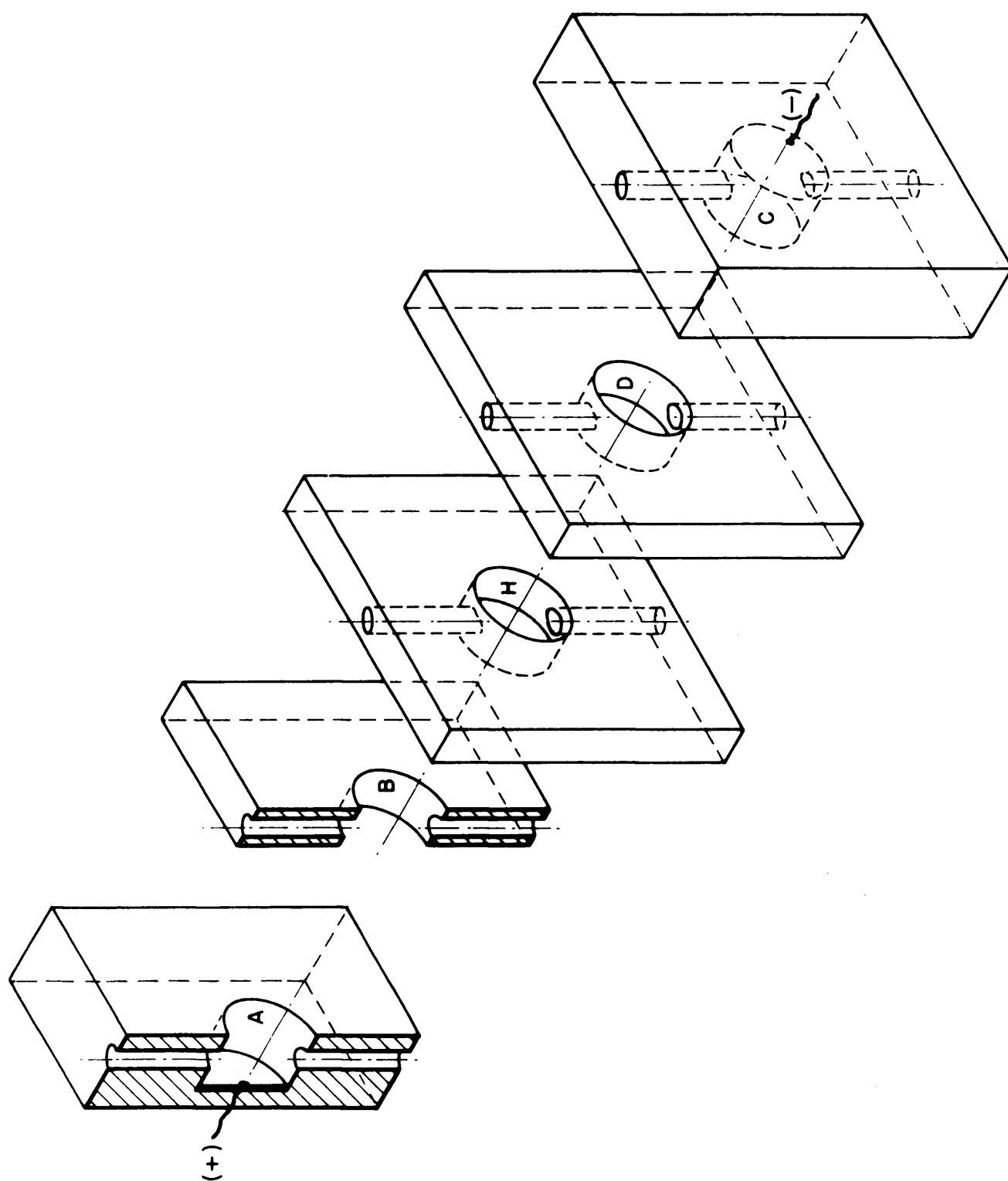


FIG. 25. — ESQUEMA DE LA CELULA EMPLEADA PARA LA DETERMINACION DEL NUMERO DE TRANSPORTE.

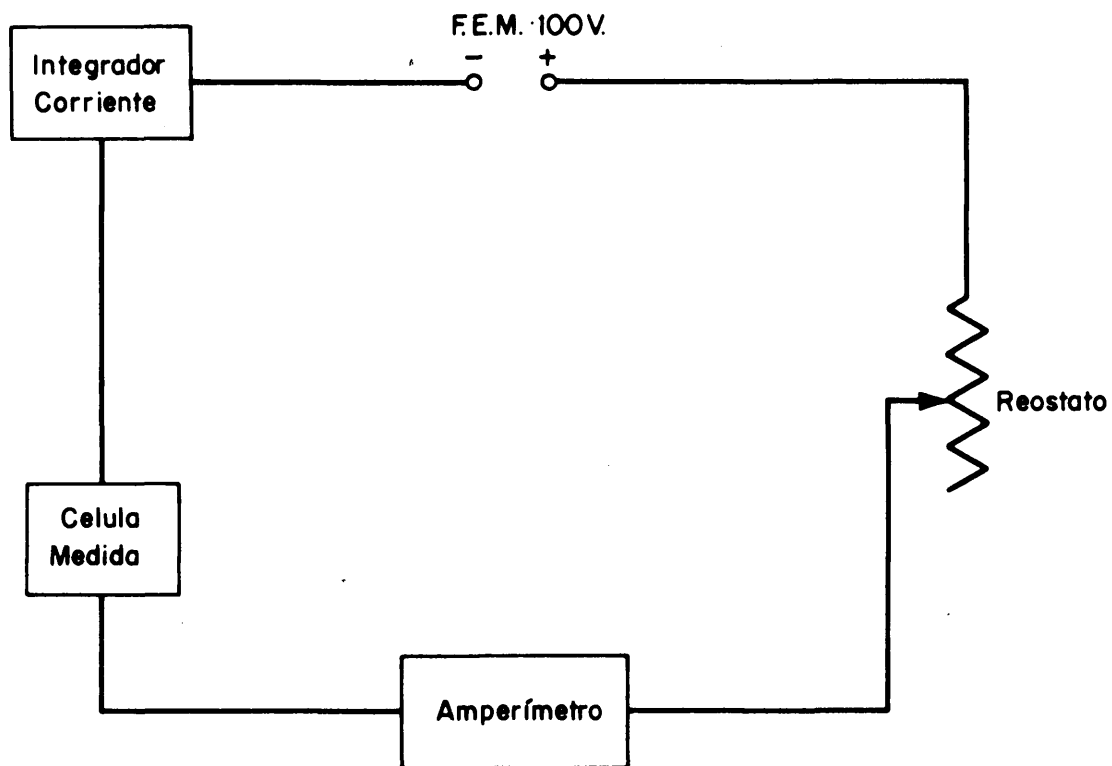


FIG.26.— ESQUEMA DEL DISPOSITIVO DE MEDIDA DEL NUMERO DE TRANSPORTE.

se determinan los números de transporte de las dos membranas que de limitan el compartimento central, mediante la ecuación:

$$t_m^+ + t_m^- = 1 + F \left(\frac{n^{\circ} \text{equiv. transportados}}{n^{\circ} \text{culombios pasados}} \right) \quad [85]$$

Sin embargo, en la mayoría de los casos no es suficiente el conocer el valor del número de transporte por pares de membrana, si no que es preciso saber exactamente el que corresponde a cada una de éstas. En este caso, el procedimiento para su determinación es el siguiente:

3.3.3 Determinación de los números de transporte individuales.

Para hallar el número de transporte de la membrana catiónica, por ejemplo, se llena el compartimento (B) de la célula de medida con una suspensión acuosa de la resina aniónica mientras que los demás compartimentos contienen las mismas disoluciones que en la determinación del número de transporte total. Al añadir la suspensión de resina, el número de transporte correspondiente a la membrana aniónica ~~mas~~ la resina se hace igual a la unidad.

A continuación se procede exactamente igual que en el caso anterior, salvo la modificación del valor de la resistencia en el reóstato, para obtener el valor óptimo de la densidad de corriente a aplicar. Dicha modificación es debida a la mayor resistencia introducida en el circuito por la suspensión acuosa de resina.

Si se desea determinar el número de transporte de la membrana aniónica se llena el compartimento (D) con una suspensión acuosa de resina catiónica, del tipo ya indicado, procediéndose de la misma forma que en el caso de la membrana aniónica.

3.4 Resultados

3.4.1 Influencia de la densidad de corriente en el valor del número de transporte. Como se ha indicado, el valor de la densidad de corriente aplicada a estas determinaciones es un factor importante, por lo que es preciso obtener un conocimiento previo de cómo varían los valores del número de transporte en función de la densidad de corriente.

Para ello y utilizando siempre unas mismas membranas, se han mantenido constantes todas las condiciones excepto la densidad de corriente, determinándose los números de transporte de las dos membranas que delimitan el compartimento central (H) en un intervalo de densidad de corriente desde 5 a 35 mA/cm².

Los valores hallados se indican en la Tabla XIII. En el intervalo de corriente estudiada los números de transporte aumentan a medida que lo hace la densidad de corriente hasta alcanzar un valor que se mantiene constante en una pequeña zona para luego disminuir ligeramente hasta llevar a otra serie de valores constantes ya a partir de 25 mA/cm².

De estos resultados se deduce que los valores de la densidad de corriente a los que se obtienen números de transporte máximos son entre 12,5 y 17,5 mA/cm².

3.4.2 Determinación del número de transporte de las membranas de la pila. Una vez establecidas las condiciones experimentales expuestas se han medido los números de transporte de todas las membranas de la pila, en los mismos periodos de tiempo que las otras constantes. La densidad de corriente aplicada en todos los casos fué de 15 mA/cm². Los resultados hallados se exponen en la Tabla XI, donde figuran agrupados solamente los valores medios resultantes para cada tipo de membrana.

4. DETERMINACION DE POROS Y GRIETAS EN MEMBRANAS DE CAMBIO IONICO

4.1 Introducción

Aunque la determinación de grietas y poros no se puede considerar como una característica físico-química de la membrana, se incluye aquí debido a la gran importancia que tienen en la vida de las membranas y, en su influencia en el rendimiento del proceso, ya que cualquier sobrepresión que se produce en uno de los circuitos, provoca inmediatamente el paso de líquido de un circuito a otro a través de ellos.

Los poros y grietas, además de ~~ser~~ producidos por el envejecimiento normal de las membranas, pueden serlo también por deficiencias o descuidos en el funcionamiento de la unidad electrodi-
lizadora debidos a diferencias de presión acusadas entre los circui-
tos o a formación de pliegues o arrugas durante el manejo de las
membranas. Si las membranas se quedan secas durante algún tiempo
se producen contracciones que pueden dar lugar a resquebrajamientos.

A continuación se describe el modo de realizar los ensayos
y resultados obtenidos.

4.2 Aparatos y reactivos

- Pulverizadores.
- Papel de filtro blanco.
- Disolución al 1 % de verde de bromocresol.
- Disolución al 1 % de azul de metileno.

4.3 Parte experimental

4.3.1 Procedimiento. Se coloca la membrana que se desea inspeccio-
nar sobre un papel de filtro del mismo tamaño y se pulveriza la di-
solución acuosa de colorante de la concentración indicada sobre su
cara superior, utilizando azul de metileno para las membranas anióni-
cas y verde de bromocresol para las cationicas. Después, se pasa la
mano -con guantes de goma- frotando suavemente durante unos tres mi-

nutos, se levanta la membrana y se observa si ha habido formación de manchas sobre el papel de filtro.

4.3.2 Resultados. Estas pruebas se han realizado una sola vez al final del empleo de las membranas, hallándose que únicamente tres de ellas presentan unos poros sumamente pequeños, por lo que su influencia puede considerarse como insignificante.

DISCUSION

La evolución experimentada por las membranas de cambio iónico de la pila se ha seguido mediante la determinación de las constantes físico-químicas descritas. Si se observan los valores de la Tabla XI, la capacidad inicial de cambio coincide con la dada por la casa suministradora, mientras que en la primera etapa se ha producido una degradación de un 6 % en las membranas aniónicas y de un 8 % en las catiónicas y en la segunda etapa de un 23 % y un 14,4 %, respectivamente..

Los valores de la resistencia eléctrica de las membranas fueron hallados empleando una frecuencia de 1000 ciclos/seg., que seleccionó teniendo en cuenta que Isaev (108) ha demostrado que entre 500 y 5000 c/seg., los valores de la resistencia eléctrica no son afectados por la frecuencia de la corriente aplicada. De los

resultados dados en la Tabla XI, se deduce que la degradación debida a la resistencia eléctrica en la primera etapa ha sido del mismo orden en ambas membranas —10 %—; repitiéndose este valor para las membranas aniónicas en la última etapa y siendo ya distinto para las catiónicas —15 %—.

La influencia de la temperatura sobre el valor de la resistencia eléctrica de las membranas de cambio iónico, se muestra en la Tabla XII y en la representación gráfica de estos valores (Fig. 24). Se deduce de ellos, que el comportamiento es idéntico en ambos tipos de membranas y las variaciones observadas son del mismo orden —3 %— que las soluciones electrolíticas. Este porcentaje coincide con el encontrado por Spiegler (109) al estudiar la variación de la potencia en función de la temperatura.

Entre los factores que intervienen en el valor del número de transporte se encuentra la densidad de corriente aplicada a la célula de medida. Realizado dicho estudio (Tabla XIII), se ha encontrado que para el tipo de membranas de la pila, los valores de densidad de corriente óptimas a emplear están comprendidos entre 12,5 y 17,5 mA/cm², porque —como se observa en la citada Tabla— los valores de los números de transporte obtenidos son los más altos.

Por lo tanto, una vez conocido este valor óptimo, se determinaron los números de transporte de cada una de las membranas de la pila y en los mismos periodos de tiempo que las anteriores cons-

tantes. Los resultados, incluidos también en la misma Tabla, muestran que la degradación experimentada por las membranas aniónicas ha sido de un 9 % en la primera etapa y de un 5 % en la segunda, mientras que en las catiónicas es de un 7 % y de un 5 %, respectivamente.

La influencia de la temperatura sobre el número de transporte es difícil de evaluar, ya que aunque se utilice una célula de medida de tamaño reducido que se pueda introducir en un termostato, hay que esperar un cierto tiempo para conseguir el equilibrio térmico, lo que da lugar a un proceso de difusión en los compartimentos de la célula y adultera las condiciones iniciales de funcionamiento y en consecuencia los resultados. En experimentos llevados a cabo por McRae (110) con membranas del mismo tipo que las aquí utilizadas el número de transporte y la capacidad de cambio no variaban con la temperatura.

El ensayo de determinación de poros y grietas en membranas es de una gran importancia, ya que la existencia de poros y grietas puede dar origen a una pérdida del rendimiento de la unidad. Con el método utilizado solamente se ponen de manifiesto los poros y las grietas, no habiéndose encontrado defectos de este tipo.

La mayor disminución de la capacidad de cambio en las membranas aniónicas se debe, además de a su mayor inestabilidad, a que han sido utilizadas durante más tiempo, ya que todas las determinaciones de densidad de corriente límite fueron hechas con membra-

nas aniónicas. La mayor degradación en la última etapa se debe a que se emplearon aguas naturales y las condiciones impuestas a la unidad fueron mucho más rigurosas.

Las degradaciones de la capacidad de cambio y de la resistencia eléctrica son diferentes, ya que en un caso la determinación se lleva a cabo sobre la totalidad de la membrana y en el otro solamente sobre una zona muy pequeña del centro de la misma. Además, en el caso de la capacidad de cambio influye el número de grupos activos mientras que en la resistencia la disminución se debe a la aparición de microporos.

Los números de transporte hallados muestran también que la degradación de las membranas aniónicas ha sido mayor que en el caso de las catiónicas, por la misma razón ya indicada.

En general los valores de degradación obtenidos son relativamente bajos comparados con los hallados por otros autores (111, 112 y 113) que cifran la vida de las membranas entre tres y cinco años. Ahora bien, hay que indicar que salvo cuando se ha trabajado con aguas naturales, el resto del tiempo se han empleado disoluciones sintéticas de cloruro sódico en su mayor parte, y en condiciones de trabajo de intensidad corriente y temperatura moderadas, lo cual repercute en una vida más prolongada para las membranas.

APENDICE

APENDICE

POTABILIZACION DE AGUAS NATURALES

1. INTRODUCCION

En este apéndice se estudian varias aguas naturales de diferente concentración y procedencia, aplicando las condiciones optimas halladas en los capítulos anteriores con disoluciones sintéticas. Las aguas naturales a potabilizar son cinco:

Las dos primeras fueron remitidas desde Torre Pacheco (Murcia) por el Centro de Edafología y Biología Aplicada del Segura y proceden de las fincas "Lo Chacón" (Pozo 1) y "Los Anicetos" (Pozo 2). La tercera es agua de mar diluída hasta una concentración de 5000 ppm.

La cuarta fué tomada del río Riansares (Toledo), antes de cruzar éste por el pueblo de Almoguer y la última corresponde al río Cigüela (Toledo) a su paso bajo la carretera nacional de Madrid a Alicante.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Composición de las diferentes aguas

A continuación se indica el análisis completo de las cinco aguas a estudiar tal como llegaron al laboratorio. Estos análisis se han realizado siguiendo los métodos indicados en el capítulo primero de esta memoria, para aquellos elementos que se encuentran en mayor concentración; el resto de los elementos fueron analizados por la Sección de Espectroscopia de la División de Química Analítica de la Dirección de Química e Isótopos. Los elementos determinados han sido:

Elementos	Muestras				
	Pozo 1 ppm	Pozo 2 ppm	Agua Mar ppm	R. Cigüela ppm	R. Rians. ppm
Na^+	395	620	1700	70	74
K^+	7	11	6,2	3,5	3,2
Ca^{2+}	212	272	7	430	480
Mg^{2+}	132	187	130	54	74
SO_4^{2-}	831	754	20	1100	1220
Cl^-	657	1207	2900	107	112
CO_3^{2-}	-	-	-	-	-
CO_3H^-	226	210	20	197	192
Al^{3+}	< 10 nd	< 10 nd	< 17 nd	< 10 nd	< 10 nd
B^{3+}	< 10	< 10	< 17	< 10	< 10

Continuación

Elementos	Muestras				
	Pozo 1 ppm	Pozo 2 ppm	Agua Mar ppm	R. Cigüela ppm	R. Rians. ppm
Ba ²⁺	< 10 nd	< 10 nd	< 17 nd	< 10 nd	< 10 nd
Cr ³⁺	< 1 nd	< 1 nd	< 2 nd	< 1 nd	< 1 nd
Cu ²⁺	< 1 nd	< 1 nd	< 2 nd	< 1 nd	< 1 nd
Fe ³⁺	< 1 nd	< 1	< 2 nd	< 1	< 1
Li ⁺	< 10	< 10	< 17 nd	< 10 nd	< 10 nd
Mn ²⁺	< 1 nd	< 1 nd	< 2 nd	< 1 nd	< 1 nd
Pb ²⁺	< 1 nd	< 1 nd	< 2 nd	< 1 nd	< 1 nd
Sr ²⁺	15	15	17	< 10	< 10
Mat. org.	37,8 oa	36,6 oa	10 oa	30 oa	40 oa
Mat. susp.	17	180	21	38	62
pH	8	7,8	6,5	7,9	7,7

nd = no detectado

oa = oxígeno absorbido

2.2 Tratamientos previos

Una vez conocidos los resultados del análisis de la muestra en estudio y de acuerdo con ellos se ha procedido del siguiente modo:

2.2.1 Muestras de Torre Pacheco. Estas dos muestras de aguas naturales, independientemente de su concentración iónica, presentan características análogas, por lo que su tratamiento previo fué idéntico.

Estas dos aguas naturales, procedentes de pozos, mostraban un fuerte color terroso causado por la gran cantidad de materia en suspensión, que se sedimentaba en su mayor parte al tener los bidones inmoviles por espacio de unas cuantas horas. Se eliminó la materia en suspensión por filtración con cartucho filtrante (Whatman) de un tamaño nominal de poro de una micra. De este modo las aguas quedaron incoloras.

A continuación se eliminó la materia orgánica presente mediante hipoclorito sódico (41), para lo que se añadió éste en pequeñas porciones hasta llegar a obtener una concentración tal, que al cabo de dos horas dé reacción positiva con o-toluidina. En caso negativo se continúa la adición hasta que se detecte el exceso de cloro. No conviene que la cantidad de cloro libre sea importante porque dañaría las membranas de la pila.

Antes de introducir la muestra en los depósitos de la Unidad Electrodializadora, se mide su pH y se acidula con ácido clorhídrico, si es preciso, hasta alcanzar un valor del pH entre 6 y 7. Esta operación se debe realizar siempre para evitar la posible formación de precipitados durante el proceso de desalación.

2.2.2 Muestra de agua de mar. Esta muestra se preparó partiendo de una sal que había sido obtenida por evaporación total y reciente de un agua marina, y se ha realizado en ésta las mismas operaciones que con las muestras anteriores.

2.2.3 Muestras de los ríos Riansares y Cigüela. Estas dos aguas salobres naturales tienen una composición análoga e incluso en su aspecto externo coinciden, por lo que el tratamiento fué el mismo. Al igual que en las aguas procedentes de Torre Pacheco fué preciso su filtrado, eliminación de materia orgánica y acidulación.

2.3 Determinación de la densidad de corriente límite

La primera operación a realizar con disoluciones sintéticas como con aguas naturales es la determinación de la densidad de corriente límite correspondiente.

En estas muestras, se ha seguido el mismo procedimiento expuesto en el Capítulo II, tomando un valor de caudal de 80 l/h.

Los valores hallados de ésta para cada una de las aguas en estudio se presentan en la Tabla XIV, en la que se ha incluido también la concentración total de cada una de dichas aguas salinas.

2.4 Consumo energético

Se ha seguido el mismo método que con las aguas sintéticas. Con el fin de poder estudiar mejor el proceso y al igual que en casos anteriores se realizaron unos experimentos previos a una intensidad de corrien

te de 1 A; mientras que, una segunda serie de experimentos fueron llevados a cabo a una intensidad de corriente aplicada entre el 80 y 90 % del valor de la densidad de corriente límite encontrada y de este modo se obtiene un valor más real del consumo energético.

Como caudal se empleó el valor de 100 l/h, porque como se vió en el Capítulo V (Tabla III), el valor de la energía consumida en el proceso para este caudal era mínima. La temperatura fué mantenida a 25 °C en todas las experiencias.

2.4.1 Consumo energético de las diferentes aguas naturales tratadas al aplicar una intensidad de corriente de 1 A. En el caso de las aguas procedentes de los ríos Riansares y Cigüela se ha determinado su consumo energético hasta una concentración de 500 ppm. Si se tiene en cuenta que esta concentración de sales sólo es permitido en el caso de que se trate de cloruro sódico, y como el componente de estas aguas es en su mayor parte sulfato cálcico, se ha continuado la medida de su consumo energético hasta 200 ppm, ahora bien, como la cantidad máxima de sulfato cálcico permitida es de 150 ppm (114) y hay una cierta cantidad de iones sodio y cloruro, se pueden considerar potables dichas aguas a partir de 200 ppm.

En la Tabla XV se presentan los valores obtenidos, tanto del consumo energético como del tiempo de funcionamiento. Los resultados señalados con asterisco corresponden a aquellas operaciones que se llevaron hasta un límite de salinidad de 200 ppm.

En la Tabla XVI se muestran las variaciones de las concentraciones salinas experimentadas por las aguas durante cada una de las operaciones de desalación.

Por otra parte, con los resultados parciales de los análisis realizados se han determinado los factores de selectividad (Tabla XVII), no incluyéndose aquellos elementos cuya concentración es inferior a 50 ppm.

2.4.2 Consumo energético de las diferentes aguas tratadas al aplicar una intensidad de corriente muy próxima al límite. En estos experimentos se han mantenido constantes las mismas condiciones iniciales que en el apartado 2.4.1 de este apéndice, variando únicamente la intensidad de corriente a aplicar a la pila.

Como el tiempo de operación se reduce considerablemente, se han medido únicamente la intensidad de corriente y el voltaje a intervalos de dos minutos, siguiéndose el proceso de desalación, así como su punto final, por medida de la conductividad del caudal de dilución a la salida de la pila, comparando siempre éstas con las obtenidas en las experiencias llevadas a cabo a un amperio.

Los valores del consumo energético y del tiempo de operación se muestran en la Tabla XVIII y al igual que en el apartado anterior se ha observado la desalación de las aguas procedentes de los ríos Riansares y Cigüela hasta una concentración de 200 ppm, indicando estos valores al igual que en el caso anterior, con un asterisco.

2.4.3 Capacidad de producción de la unidad. Con los datos obtenidos en los experimentos anteriores (Tabla XVIII, cuarta columna) y conociendo de antemano la capacidad del depósito de dilución de la unidad es posible por una extrapolación hallar la capacidad de producción para cada tipo de agua salobre natural estudiada. Los valores resultantes de éstos cálculos se reflejan en la citada tabla, expresados en litros por día. Se ha tenido en cuenta la pérdida de caudal debido al agua de solvatación que está comprendida entre un 5 y un 10 %, considerándose despreciable la pérdida de tiempo por vaciado y llenado de los depósitos correspondientes.

Los valores de las tablas anteriores son medias de varias determinaciones.

3. DISCUSION

La selección de las aguas salobres naturales estudiadas se realizó pensando en dos zonas características del país; Meseta Central y Sur-Este. La composición química de las muestras responde a la orografía de dichas zonas por lo que no hay apenas diferencia entre las aguas de Torre Pacheco (Pozo 1 y 2), y la de los ríos Rianares y Cigüela. En cuanto a la muestra de agua de mar, es posible encontrar en pozos excavados muy cerca de la costa, aguas con estas características. El diluirla se debe por un lado a llevarla a un va

lor de concentración óptimo para ésta técnica y por otro, porque las membranas de la unidad no son apropiadas para tratar concentraciones tan grandes de iones cloruro como las contenidas en agua de mar.

Tanto la operación de filtrado como la de eliminación de materia orgánica son previas al proceso electrodialítico, si se quiere obtener un cierto rendimiento de la unidad, pues de lo contrario, su funcionamiento sería muy limitado. Las materias en suspensión introducidas en la pila van reduciendo progresivamente las superficies activas de las membranas y la materia orgánica influye considerablemente sobre el valor de la densidad de corriente límite y la capacidad de cambio, disminuyéndolos (115).

Los valores de la densidad de corriente límite hallados para estas aguas (Tabla XIV) responden a un orden de magnitud esperada, ya que no es posible que coincidan con las obtenidas con mezclas sintéticas porque las condiciones de las membranas no son exactamente iguales como se ha demostrado en el capítulo correspondiente a la evolución de éstas; además las concentraciones iónicas de las muestras no coinciden con las sintéticas.

Si se comparan los consumos energéticos obtenidos cuando el proceso de desalación es más lento (Tabla XV) con los hallados anteriormente (Tabla V), se observa que se asemejan bastante, siempre dentro de que la composición de las aguas no es idéntica. En cambio coincide plenamente la selectividad iónica (Tabla XVII) con lo

ya determinado, esto podría no haber ocurrido ya que como se dedujo en su momento, la relación de concentración de iones existentes entre sí, hace variar el orden de selectividad, pero el elemento más discordante era el ión potasio y en estas aguas su concentración es pequeña.

En la Tabla XVIII se muestran los consumos energéticos reales de una unidad que trabaja en las condiciones óptimas y se pone de relieve la influencia que tienen en estos valores la composición de las aguas naturales, concretamente con las referentes a los ríos Riansares y Cigüela, pues al tener que bajar la concentración salina hasta unas 200 ppm, el consumo es aumentado por un factor superior a dos.

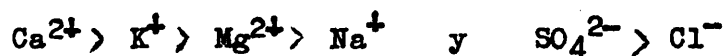
Finalmente, se considera que con los datos aportados en este apéndice, junto con el estudio de las variables del proceso y características físico-químicas de las membranas, proporcionan una serie de datos útiles para su aplicación a otras unidades de electrodiálisis de mayor capacidad, por ser extrapolables los valores de consumo energético de la pila como ha sido demostrado por Sieveka (116).

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- Los ensayos realizados para la determinación de la densidad de corriente límite satisfacen plenamente la ecuación de Wilson para diferentes concentraciones y soluciones.
- 2.- Los puntos de polarización de las soluciones de iones cloruro son siempre superiores a la de los iones sulfato en igualdad de condiciones.
- 3.- Los valores del parámetro "n" y de la "constante" que aparecen en la ecuación de Wilson son función de la concentración y del tipo de iones presentes en las soluciones.
- 4.- El valor hallado de caudal correspondiente a un consumo mínimo de energía resultó ser de 80 l/h independiente de la concentración salina.
- 5.- El consumo energético es prácticamente constante entre los caudales de 80 y 120 l/h, aumentando considerablemente dicho consumo por debajo del valor del primero de ellos.
- 6.- La variación de la energía consumida y del tiempo de operación es una función lineal de la concentración inicial de la disolución a desalar, siempre que ésta sea superior a 2000 ppm.

- 7.- La disposición de los caudales salinos en la pila da lugar a un potencial de concentración aditivo, cuya influencia en el proceso es inferior a un 2 %.
- 8.- La intensidad de corriente durante el proceso varía linealmente con el tiempo de operación en todos los casos estudiados.
- 9.- El orden de selectividad de las membranas hallado es el siguiente:



para los valores de concentración salina ensayada.

- 10.- La degradación experimentada por las membranas aniónicas es superior a las catiónicas.
- 11.- El rebajar la concentración de 500 a 200 ppm en las muestras de los ríos Riansares y Cigüela, supone un consumo superior al doble del necesario para su potabilización hasta 500 ppm.
- 12.- El consumo energético para la potabilización de las aguas salobres naturales —referido solamente al consumo de la pila— procedentes de Torre Pacheco (Pozos 1 y 2) y de los ríos Riansares y Cigüela es: 0,305; 0,428; 0,263 y 0,198 w-h/l; y la capacidad de producción de la unidad es de 618; 406; 873 y 903 l/día respectivamente.

TABLAS

TABLA I.- Densidades de corriente límite de muestras sintéticas en función del caudal y de la concentración iónica. Temperaturas de medida 25 °C.

Disolución electrolítica	Conconctr. ppm	Caudal l/h	D.C.L. mA/cm ²	D.C.L. según Ionics, mA/cm ²
ClNa	1000	40	5,23	5,41
	"	60	6,59	6,76
	"	80	8,40	7,92
	3000	40	5,90	6,53
	"	60	8,18	8,16
	"	80	10,45	9,56
	5000	40	8,86	8,66
	"	60	10,68	10,83
	"	80	12,59	12,69
SO ₄ Na ₂	1000	40	4,72	4,85
	"	60	5,68	6,06
	"	80	7,73	7,10
	3000	40	5,68	6,20
	"	60	7,73	7,75
	"	80	9,77	9,08

TABLA II.- Valores del parámetro "n" y de la constante de la ecuación de Wilson.

Disolución	Concen. ppm	Densidad g/ml	Viscosidad centipoises	"n"	Constante
ClNa	1000	0,99767	0,88751	0,89	0,179
"	3000	0,99910	0,89073	0,77	0,351
"	5000	1,00027	0,89418	0,55	1,139
SO ₄ Na	1000	0,99793	0,89271	0,90	0,154
"	3000	0,99960	0,89578	0,75	0,360

TABLA III.- Variación de la energía consumida con el caudal.

Caudal l/h	SO ₄ Na ₂ 2400 ppm, W-h/l	ClNa 5000 ppm, W-h/l
40	0,240	0,620
60	0,203	0,462
80	0,178	0,440
100	0,168	0,432
120	0,162	0,438

TABLA IV.- Consumo energético y tiempo de operación a diferentes intensidades de corriente.

Intensidad A	Tiempo de operación min.	Energía consumida W-h/l
1,00	71,0	0,440
1,25	56,7	0,600
1,50	44,0	0,702
1,75	36,5	0,763
2,00	31,5	0,828

TABLA V.- Consumo energético y tiempo de operación a diferentes concentraciones de la disolución a desalar.

Concentración ppm	Tiempo de operación min.	Energía consumida W-h/l
4800	71,0	0,442
3912	55,0	0,383
3861	48,5	0,377
3079	38,0	0,260
2826	37,0	0,238
1918	23,0	0,140
1714	20,0	0,105
996	7,75	0,057

TABLA VI.- Valores de los voltajes de fondo y cresta, tanto iniciales como finales de operación, para diferentes concentraciones iniciales de las disoluciones a diluir de cloruro sódico.

Conc. ppm	Voltaje fondo inicial V	Voltaje fondo final V	Voltaje cresta inicial V	Voltaje oresta final V	Diferencia fondo V	Diferencia cresta V
5000	2,0	4,3	11,1	13,6	2,3	2,5
4000	2,4	4,3	11,6	13,7	1,9	2,1
3000	2,75	4,3	12,6	14,3	1,55	1,7
2000	3,2	4,4	15,7	16,9	1,2	1,2
1000	4,5	5,2	23,0	23,75	0,7	0,75

TABLA VII.- Factores de selectividad de mezclas binarias.

PF_{K}^{Ca}	PF_{K}^{Mg}	PF_{Ca}^{Mg}
1,00	1,00	0,92
1,02	0,91	1,04
1,05	0,98	0,97
0,97	0,94	0,98
1,02	0,85	0,99
0,97	0,83	1,01
1,21	0,93	0,78
	1,08	0,96
Ca > K	K > Mg	Ca > Mg
PF_{Na}^{K}	PF_{Na}^{Mg}	PF_{Na}^{Ca}
1,29	1,06	1,04
1,07	1,04	1,12
1,10	1,14	1,12
1,13	1,14	1,17
1,21	1,10	1,03
1,16	1,17	1,13
1,12	1,15	1,39
1,11	1,25	1,26
	1,41	
K > Na	Mg > Na	Ca > Na

TABLA VIII.- Variación de la concentración de diferentes cationes a lo largo de la operación.

Tiempo min.	Conc. Na^+ ppm	Conc. K^+ ppm	Conc. Ca^{++} ppm	Conc. Mg^{++} ppm
0	440	810	440	380
10	425	615	280	320
20	375	470	210	240
30	315	330	170	220
40	260	222	105	158
50	185	140	70	120
60	145	85	37	85
70	100	27	21	49
80	66	10	11	31

TABLA IX.- Variación de la concentración de cloruros y sulfatos a lo largo del proceso y factores de selectividad.

Tiempo min.	Conc. Cl^- ppm	Conc. $\text{SO}_4^{=}$ ppm	$\frac{\text{SO}_4^{=}}{\text{PF Cl}^-}$
0	1755	1870	
10	1435	1250	1,22
20	1190	770	1,35
30	1020	450	1,47
40	835	175	2,10
50	695	50	2,91
60	505	-	-
70	223	-	-

$\text{SO}_4^{=} > \text{Cl}^-$

TABLA X.- Orden de selectividad de la pila de membranas.

$\text{K}^+ > \text{Na}^+$	$\text{K}^+ > \text{Mg}^{++}$
$\text{Mg}^{++} > \text{Na}^+$	$\text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++}$
$\text{Ca}^{++} > \text{Na}^+$	$\text{SO}_4^{=} > \text{Cl}^-$
$\text{Ca}^{++} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{++} > \text{Na}^+$	

TABLA XI.- Evolución de las constantes físico-químicas de las membranas.

	Capacidad		Capacidad		Resistiv.	Conduct.	$\frac{t}{t_m}$
	meq/g (humedo)	meq/cm ²	meq/cm ³	cm ²	cm	$\frac{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}{\times 10^{-3}}$	
Valores Iónicos	1,20	-	-	11,00	-	-	0,90
<u>Aniónicas</u>							
1) Nuevas	1,20	-	-	10,4	-	-	0,91
2) 18 meses	1,13	8,08	1,29	9,53	158,57	6,3	0,83
3) 36 meses	0,87	6,21	0,99	8,01	133,62	7,53	0,78
Valores Iónicos	1,50	-	-	11,00	-	-	0,95
<u>Catiónicas</u>							
1) Nuevas	1,50	-	-	10,8	-	-	0,96
2) 18 meses	1,39	9,88	1,58	9,74	162,49	6,17	0,90
3) 36 meses	1,22	8,66	1,37	8,29	138,15	7,24	0,86

TABLA XII.- Variación de la resistencia, resistividad y conductividad eléctricas con la temperatura.

Membrana	Temperatura °C	Resistencia $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Resistividad $\Omega \cdot \text{cm}$	Conductividad $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Aniónica	25	10,38	172,83	$5,78 \cdot 10^{-3}$
"	30	8,73	145,50	6,87 "
"	35	7,02	112,17	8,91 "
"	40	5,62	93,67	10,67 "
"	45	4,22	70,33	14,21 "
Catiónica	25	10,85	180,83	5,53 "
"	30	9,10	151,83	6,59 "
"	35	7,26	121,00	8,26 "
"	40	5,44	90,62	11,03 "
"	45	4,01	56,83	15,62 "

TABLA XIII.- Variación del número de transporte con la densidad de corriente. (Solución 5000 ppm del ClNa).

mA/cm^2	$t_m^- + t_m^+$	t_m^-	t_m^+
5	1,44	0,61	0,83
10	1,65	0,76	0,89
12,5	1,77	0,83	0,94
15	1,81	0,86	0,95
17,5	1,74	0,80	0,94
20	1,68	0,76	0,92
25	1,69	0,80	0,89
30	1,67	0,79	0,88
35	1,68	0,80	0,87
40	1,68	-	-

TABLA XIV.- Valores de la densidad de corriente límite de las diferentes aguas naturales tratadas.

Procedencia	Concentración ppm	Densidad de corriente límite mA/cm^2
Pozo 1	2632	9,09
Pozo 2	3278	10,00
Agua de Mar	4743	11,36
R. Cigüela	2006	8,40
R. Riansares	2208	8,86

TABLA XV.- Consumo energético en el proceso electrodialítico de aguas naturales.

Procedencia	Conc. total ppm	Tiempo operación min.	Consumo energético W-h/l
Pozo 1	2632	28,3	0,205
Pozo 2	3278	44,0	0,274
Agua de Mar	4743	69,4	0,458
R. Cigüela	2006	17,0	0,138
R. Riansares	2208	22,3	0,155
R. Cigüela ^{II}	2006	26,3	0,333
R. Riansares ^{II}	2208	32,3	0,358

TABLA XVI.- Variación de la concentración iónica a lo largo de la operación.

Tiempo min.	Pozo 1 ppm	Pozo 2 ppm	Agua Mar ppm	R. Riansares ppm	R. Cigüela ppm
0	2632	3278	4743	2208	2006
5	1933	-	-	1374	1115
10	1476	2444	4102	1118	876
15	1174	-	-	876	629
20	911	1924	3371	593	400
25	656	-	-	390	247
30	444	1273	2607	293	168
35	-	-	-	192	107
40	-	715	1934	-	-
50	-	307	1348	-	-
60	-	-	856	-	-
70	-	-	472	-	-

TABLA XVII.- Orden de selectividad de los diferentes iones que componen las aguas naturales tratadas.

Procedencia	Aniones	Cationes
Pozo 1	$\text{SO}_4^{=}$ > Cl^-	Ca^{++} > Mg^{++} > Na^+
Pozo 2	$\text{SO}_4^{=}$ > Cl^-	Ca^{++} > Mg^{++} > Na^+
Agua de Mar		Mg^{++} > Na^+
R. Cigüela	$\text{SO}_4^{=}$ > Cl^-	Ca^{++} > Mg^{++} > Na^+
R. Riansares	$\text{SO}_4^{=}$ > Cl^-	Ca^{++} > Mg^{++} > Na^+

TABLA XVIII.- Consumo energético, tiempo de operación y capacidad de producción de la unidad por día, al aplicar a la pila de membranas una intensidad de corriente máxima.

Procedencia	Conc. ppm.	Inten. corriente A	Tiempo min.	Consumo energ. W-h/l	Capacidad l/día
Pozo 1	2632	1,80	13,0	0,305	618
Pozo 2	3278	2,00	19,8	0,428	406
Agua de Mar	4743	2,20	30,2	0,825	266
R. Cigüela	2006	1,75	8,9	0,198	903
R. Riansares	2208	1,80	9,2	0,263	873
R. Cigüela ^{III}	2006	1,75	14,2	0,496	566
R. Riansares ^{III}	2208	1,80	16,1	0,588	499

NOMENCLATURA

NOMENCLATURA

a, a' y a''	= Coeficientes de actividad.
a_B	= Coeficientes de actividad del agua.
A	= Area de la membrana, cm^2 .
A_p	= Area efectiva de la membrana, cm^2 .
A_m	= Area de membrana sobre la cual se realiza la medida, cm^2 .
c	= Concentración, moles/l.
C	= Concentración, equiv./l.
C_o	= Concentración inicial del líquido a dosalar, equiv./l.
C'	= Concentración final del líquido a dosalar, equiv./l.
C''	= Concentración final del líquido a concentrar, equiv./l.
C_d	= Concentración media del líquido a diluir, equiv./l.
C_{pf}	= Concentración final del líquido a diluir en proceso con mas de un paso a través de la pila de membranas, equiv./l.
C_r	= Concentración del líquido de alimentación, procedente de reciclado, equiv./l.
C_s	= Concentración de la capa límite, equiv./l.
d	= Distancia entre membranas, cm.
D	= Coeficiente de difusión, $\text{cm}^2.\text{seg.}^{-1}$.
D_o	= Diámetro equivalente del canal del espaciador, cm.
e	= Espesor de las membranas, cm.
E	= Potencial eléctrico, V.
E_p	= Potencial de concentración producido por dos disoluciones separadas por una membrana, V.

E_t	=	Potencial teórico, V.
E_f	=	Potencial libre de difusión de dos disoluciones separadas por una membrana, V.
f	=	Factor de pérdida de carga.
F	=	Faraday, 96500 culombios.
g	=	Número de reciclados.
G	=	Producción, l/seg.
i	=	Densidad de corriente, mA/cm ² .
i_{lim}	=	Densidad de corriente límite, mA/cm ² .
I	=	Intensidad de corriente, A.
J	=	Densidad de corriente límite media, mA/cm ² .
K	=	Permeabilidad, cm ⁻¹ .mol.
K_l	=	Coefficiente de transporte de masa, (moq./seg.cm ²) (moq./cm ³).
K_a, K_b, K_c, \dots	=	Constantes.
l	=	Longitud a recorrer por la disolución a través del espaciador, cm.
m	=	Movilidad eléctrica, cm ² .V ⁻¹ .seg. ⁻¹ .
n	=	Exponente de la ecuación de Wilson.
p	=	Presión, W.seg.cm ⁻³ .
p_o	=	Presión de vapor del agua pura, mm de Hg.
p_v	=	Presión de vapor de la disolución salina, mm de Hg.
P	=	Potencia, watios.
q	=	Número de pilas de membranas.
R_e	=	Número de Reynolds.
R_o	=	Constante de los gases.

R	= Resistencia, Ω .cm ² .
r	= Roentgen.
S	= Selectividad de las membranas.
t _m	= Número de transporte en la membrana.
t _s	= Número de transporte en la disolución.
T	= Temperatura absoluta, °K.
U	= Caudal de las disoluciones, l/seg.
u _{ij}	= Velocidad relativa de i con respecto a j, cm/seg.
u	= Velocidad lineal de las disoluciones, cm/seg.
\bar{v}	= Volumen parcial, cm ³ /mol.
V	= Potencial eléctrico total, V.
V _a	= Potencial de concentración, V.
V _o	= Potencial eléctrico, V.
V _p	= Potencial de polarización, V.
x	= Recorrido del ión, cm.
X	= Coeficientes de fricción.
z	= Carga eléctrica del ión.
W _m	= Consumo energético mínimo, w-h.
W	= Consumo energético, W-h.
α	= C _o /C _i
β	= C _o /C _{ii}
δ	= Espesor de la capa límite, cm.
ϵ	= Efectividad de la corriente eléctrica.
η	= viscosidad, g.cm ⁻¹ .seg. ⁻¹ .

Λ	= Conductividad equivalente a dilución infinita.
μ	= Potencial químico w.sog./mol.
ρ	= Resistividad específica, Ω .cm.
ρ_0	= Resistividad de la capa límite, Ω .cm.
ρ_d	= Resistividad de la capa a diluir, Ω .cm.
σ	= Conductividad, Ω^{-1} .cm $^{-1}$.
T	= Temperatura, °C.
ϕ	= Flujo iónico, mol.cm $^{-2}$.sog. $^{-1}$.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Urgell Comas, M.M.: *Energía Nuclear*, IX, 257 (1965).
- 2.- Meyer, K.H. y Strauss, W.: *Helv. Chim. Acta*, 23, 795 (1940).
- 3.- Juda, W.: Comunicación presentada en la Gordon Research Conference of the American Association of the advancement of Science (1949).
- 4.- Anónimo: *Chem. Eng.*, 59, 3, 102 (1952).
- 5.- McRae, W.A.: "Membrane ~~demn~~oralization basic research requirement". Desalination Research Conference, Proceeding, National Academy of Sciences-National Research Council, paper nº 942 (1963).
- 6.- Hazenberg, J.F.A.: *Dechema Monographien*, 47, 487 (1962).
- 7.- Juda, W.: Ionics Inc., USA Pat 2.636.851.
- 8.- Gregor, H.P., Hunter, J.A., Shorman, G.W. y Podall, H.E.: United States Departament of Interior, Office Saline Water, Research and development progress, Report nº 322 (1968).
- 9.- Westermarck, T.: *Acta Chem. Scand.*, 6, 1194 (1952).
- 10.- Schors, A., Neut, J.V., Roebersen, H.G. y Werff, O.P.: T.N.O. Belg. Pat. 537.438.

- 11.- Jong, G.C.: Stamicarbon, USA Pat 2.858.246.
- 12.- Rajan, K.S., Boies, D.B., Casolo, J.A. y Bregman, J.I.: Desalination, 1, 3, 241 (1966).
- 13.- Bishop, H.K, Bittles, J.A. y Gutter, G.A.: Desalination, 6, 3, 369 (1969).
- 14.- United States Atomic Energy Commission: Brit. Pat., 942.497 (1963).
- 15.- Barrer, R.M.: Faraday Soc. Discussions, 21, 138 (1956).
- 16.- De Groot, S.R.: "Thermodynamics of Irreversible Processes" Interscience, Nueva York (1952).
- 17.- Denbigh, J.F.: "Thermodynamics of steady state". Methuen, Londres (1951).
- 18.- Helfferich, F.: "Ion exchange". McGraw-Hill, Nueva York (1952), pag. 268.
- 19.- Kirkwood, J.G.: "Ion transport across membranes". Academic Press, Nueva York (1954), pag. 119.
- 20.- Staverman, J.: Trans. Faraday Soc., 48, 176 (1952).
- 21.- Spiegler, K.S.: Comunicación presentada en la XX Reunión del Comité Internacional de termodinámica y de cinética electroquímica, Estrasburgo, Sep. (1969).

- 22.- Michaeli, I. y Kedem, O.: Trans. Faraday Soc., 57, 1185 (1961).
- 23.- Spiegler, K.S.: "Principles of desalination". Academic Press., Nueva York (1966), pag. 217.
- 24.- Spiegler, K.S.: Trans. Faraday Soc., 54, 1408 (1958).
- 25.- De la Cruz Castillo, F. y Urgell Comas, M.M.: "Proyecto de la unidad electrodializadora para el estudio de la desalación de aguas salobres". Proyecto 0716, JEN-DQN-PE 0540/I-6 (1966).
- 26.- Saínz Sastre, J.A.: "Desalación de aguas por electrodiálisis. Estudio a escala de laboratorio". Tesina presentada en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Madrid, Enero (1968).
- 27.- Bockman Co.: Manual de instrucciones del ph-metro Zeromatic.
- 28.- Almagro Huertas, V.: Informe interno JEN, QA 1501/N-2 (1966).
- 29.- Kolthoff, I.M. y Sandell, E.B.: "Química Analítica cuantitativa general e inorgánica", Nigar 2ª Ed., Buenos Aires (1948), pag. 561.
30. Galiano Sodano, J.A. y García Rivas, I.: Informe interno JEN, QA 1301/N-4 (1964).
- 31.- Gascó Sánchez, L.: Informe interno JEN, QA 1302/N-1 (1957).
- 32.- "Standard methods for the examination of water, sawage and

industrial wastes". American Public Health Association, Nueva York (1955).

- 33.- Schuhknecht, W.: "Fotometría de llama", Atlas, Madrid (1963).
- 34.- Normalizados del Laboratorio de fotometría de llama. Informes internos JEN: QA 1006/I-1, QA 1007/I-1, QA 1002/I-1 y QA 1003/I-1 (1963).
- 35.- Powell, K.L. y Guild, E.M.: "Les problêmes de la salinité dans les région arides". Actes du colloque de Tehoran. Unesco (1961), pag. 363.
- 36.- Martín Martín, L.: Comunicación presentada en la XIV Reunión Bional de la Real Sociedad Española de Física y Química, Sevilla (1969).
- 37.- Martín Martín, L.: Informe interno JEN, QA 1051/I-1 (1969).
- 38.- Galiano Sedano, J.A.: Informe interno JEN, QA 1724/N-1 (1964).
- 39.- Wood, H. y Kubel, W.: "Métodos de análisis químico industrial". Labor, Madrid (1945), vol. II, part. 1ª.
- 40.- Degremont: "Manual técnico del Agua". Sociedad Española de Depuración de Aguas, Bilbao (1959), pag. 66.
- 41.- Urgoll Comas, M.M., Pérez-Bustamante, J.A., Batuecas Rodríguez, T., De la Cruz Castillo, F. y Fernández Collini, R.: Informe interno JEN, DQ 86/I-23 (1961).

- 42.- Boltz, D.F.: "Colorimetric determination of nonmetal". Interscience Publisher Inc., Nueva York (1958), pag. 177.
- 43.- Block, M y Kitchener, J.A.: J. Electrochem. Soc., 2, 947 (1966).
- 44.- Rosenberg, N.W. y Tirell, C.E.: Ind. Eng. Chem., 42, 780 (1957).
- 45.- Mandersloot, W.G.B. y Hicks, R.E.: Ind. Econ. Process Dosing and development, 4, 305 (1965).
- 46.- Cowan, D.A. y Brown, J.H.: Ind. Eng. Chem., 51, 1445 (1959).
- 47.- Alonso-López, J.: Informe interno JEN, PE 1301/I-1 (1966).
- 48.- Ionics Inc.: "Operating manual for Ionics Stackpack". Cambridge (USA), (1963), Apart. 9.0
- 49.- Alonso-López, J. e Iglesias López, J.: Informe interno JEN, PE 1330/I-2 (1967).
- 50.- Gaidadymov, S.: Dok. Akad. Nauk., 164, 1347 (1965); C.A., 64, 1816a (1966).
- 51.- Ionics Inc.: "Operating manual for Ionics Stackpack". Cambridge (USA), (1963), Apart. A.
- 52.- Seko, M.: Dechema Monographien, 47, 575 (1962).
- 53.- Weiner, S.A.: Sea Water Conversion Laboratory, Universidad de California, Report nº 65-66 (1964).

- 54.- Wilson, J.R.: Trans. Inst. Chem. Eng., 41, 1, 3 (1963).
- 55.- Hunter, J.A., Savago, W.F. y Channabasapa, K.C.: United States Departament of Interior. Office Saline Water. Research and developmont Progress. Report nº 325 (1968).
- 56.- Becerro, E.: JEN, comunicación privada.
- 57.- Cowan, D.A.: Advances in Chomistry Series, Americam Chemical Society, 27, 224 (1962).
- 58.- Da Haas van Dorsser, H.A. y Hook, N.: USA pat. 2.848.402.
- 59.- Gregor, H.P. y Petorson, M.A.: J. Phys. Chem., 68, 2201 (1964).
- 60.- Weiner, S.A., Rapier, P.M. y Baker, W.K.: Ind. Eng. Chem. Process dosing Developmont, 3, 126 (1964).
- 61.- Rapier, P.M., Weiner, S.A. y Baker, W.K.: Sea Water Conver- sion Laboratory. Universidad de California, Report nº 75 (1964).
- 62.- Carreira, M. y Becerro, E.: Informe interno JEN, QA 0903/I-4 (1957).
- 63.- Urgell Comas, M.M.: Informe interno JEN, PE 0540/I-11 (1968).
- 64.- Robinson, R.A. y Stokes, R.M.: "Electrolyte Solutions". Butter- woths Scientific Publication, Londres (1968), pag. 476.

- 65.- Anónimo: "Desalination Research and the water problem". Desalination Research Conference. National Academy of Sciences-National Research Council. Woods Hole, Massachusetts (1961).
- 66.- Wilson, J.R.: "Demineralization by electrodialysis". Butterworths Scientific Publications, Londres (1960), pag. 23.
- 67.- Spiegler, K.S.: "Principles of desalination". Academic Press, Nueva York (1966), pag. 201.
- 68.- Dodge, B.F.: Am. Scientist., 48, 476 (1960).
- 69.- Mintz, M.S.: Ind. Eng. Chem., 6, 55 (1963).
- 70.- Wilson, J.R.: "Demineralization by electrodialysis". Butterworths Scientific Publications, Londres (1960), pag. 27.
- 71.- Alonso-López, J.: Informe interno JEN, PE 1330/I-3 (1967).
- 72.- Forgacs, Ch. y Matz, B.S.: Dechema Monographien, 47, 601 (1962).
- 73.- Gamero, E.: JEN, Comunicación privada.
- 74.- Krishnaswamy, N.: Dechema Monographien, 47, 529 (1962).
- 75.- Wilson, J.R.: "Principles of desalination", Butterworths Scientific Publications, Londres (1960), pag. 280.

- 76.- Gregor, H.P.: Symposium of Saline Water Conversion, Proceeding. National Academy of Sciences-National Research Council. Report 568 (1958), pag. 196.
- 77.- Juda, W., Kirkham, T.A. y Mason, E.A.: Symposium of Saline Water Conversion, Proceeding. National Academy of Sciences-National Research Council. Report n° 568 (1958), pag. 265.
- 78.- Minken, I.W.: Nuclear Energy for Water Desalination. International Atomic Energy Agency, Technical Report n° 51, Viena (1966).
- 79.- Tye, F.L.: Trans. Inst. Chem. Eng., 41, 72 (1963).
- 80.- Yoshio Tsunoda: First International Symposium on Water Desalination, Washington, Report n° SWD/31 (1965).
- 81.- Mandersloot, W.G.B.: First International Symposium on Water Desalination, Washington, Report n° SWD/40 (1965).
- 82.- Cowan, D.A.: Dechema Monographien, 47, 559 (1962).
- 83.- Körösy, S. y Zeigerson, E.: Desalination, 5, 2, 185 (1968).
- 84.- Neiof, R.: "General Discusion", Trans. Faraday Soc., 21, 136 (1956).
- 85.- Krishnaswamy, N.: Ibid, 21, 215 (1956).
- 86.- Kressman, T.R.E.: Ibid, 21, 215 (1956).

- 87.- Williams, R.J.P.: Ibid, 21, 216 (1956).
- 88.- Sollner, R.: Ibid, 21, 120 (1956).
- 89.- Kerstest, D.: Acta Chim. Acad. Sci., 50, 1-4, 139 (1966).
- 90.- Bergsma, F.: Dechema Monographien, 47, 449 (1962).
- 91.- Osborn, G.H. "Ion Exchangers". Chapman and Hall Ltd, London (1961), pag. 109.
- 92.- Tsunoda, Y. y Kato, M.: Second European Symposium on fresh water from the sea, Atenas, Report nº 60 (1967).
- 93.- Catalan Lafuente, J.: "Química del Agua". Blume, Madrid (1969), pag. 205.
- 94.- Spiegler, K.S.: "Principles of desalination". Academic Press, Nueva York (1966), pag. 209.
- 95.- Dowex: "Ion Exchange". The Dow Chemical Company, Midland, Michigan (1964), pag. 31.
- 96.- Duolite: "Ion Exchange manual". Diamond Alkaly Company, Reedwood City, California (1960), pag. 43.
- 97.- Kerstest, D., Körösy, F. y Zeigerson, E.: Second European Symposium on fresh water from the sea. Atenas, Report nº 75 (1967).
- 98.- Sainz Sastre, J.A. y Alonso-López, J.: Informe interno JEN, PE 1330/I-5 (1969).

- 99.- Furukawa, D.H., Hunter, J.A., Savage, W.F. y Channabasappa, K.C.: United States Department of interior. Office Saline Water, Research and Development progress, Report nº 285 (1968).
- 100.- Wilson, J.R.: "Desalination by electrodialysis". Butterworths Scientific Publications, Londres (1960), pag. 91.
- 101.- Brière, G. y Pierre, G.: J. Chim. Phys., 11, 959 (1965).
- 102.- Office Saline Water: United States Department of Interior. Office Saline Water, Research and Development Progress, Report nº 77 (1964).
- 103.- Wilson, J.R.: "Demineralization by electrodialysis", Butterworths Scientific Publications, Londres (1960), pag. 203.
- 104.- Kressman, T.R.E. y Tye, F.L.: Trans. Faraday. Soc., 21, 185 (1956).
- 105.- Mearns, P. y Sutton, H.A.: J. Colloid Interface Science, 22, 1, 28 (1968).
- 106.- De la Cruz Castillo, F. y Alonso-López, J.: Informe interno JEN, PE 1330/I-4 (1968).
- 107.- Alonso-López, J.: Informe interno JEN, PE 1330/I-1 (1966).
- 108.- Isaev, N.S. y Shaposnik, V.A.: Zavodsk. Lab. 31, 1213 (1965); C.A., 64, 2232 (1966).

- 109.- Spiegler, K.S.: "Principles of desalination". Academic Press, Nuova York (1966), pag. 237.
- 110.- McRae, W.A.: Desalination, 4, 2, 236 (1968).
- 111.- Volkam, O.B.: Advances in Chemistry Series, n° 38 (1963), pag. 133.
- 112.- Lacey, R.E.: Ibid, pag. 169.
- 113.- Katz, W.E.: Dechema Monographien, 47, 543 (1962).
- 114.- Urgoll Comas, M.M.: Energia Nuclear XIII, 58 (1969).
- 115.- Kressman, T.R.E. y Tye, F.L.: J. Electrochem. Soc., 116, (1), 25 (1969).
- 116.- Sieveka, E.H.: Symposium on Saline Water Conversion, Proceeding. National Academy of Sciences-National Research Council, Report n° 568 (1957), pag. 255.